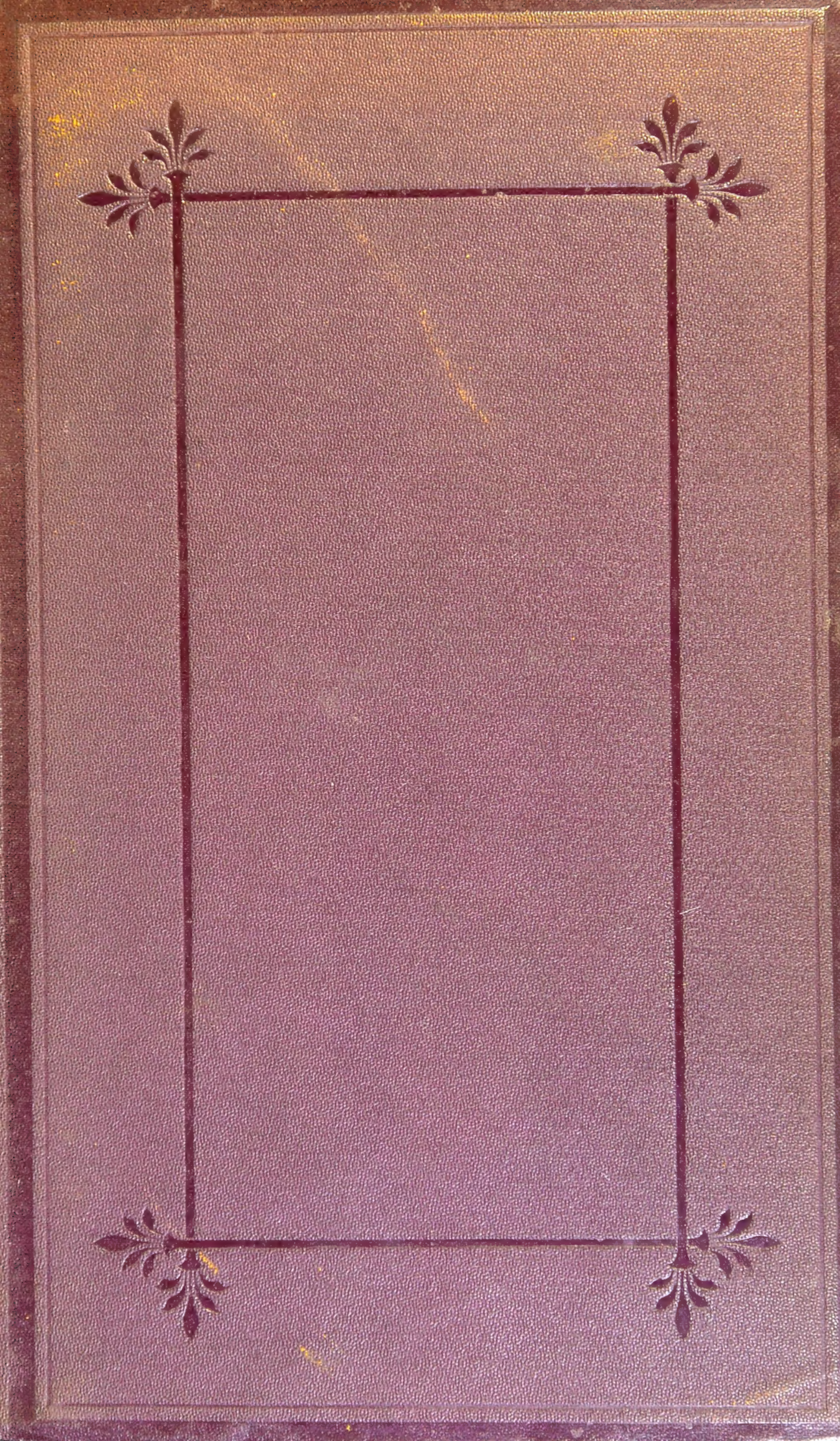


TRAITÉ

D'ANALYSE ZOOCHIMIQUE

QUALITATIVE ET QUANTITATIVE

A LA MÊME LIBRAIRIE

INSTRUCTION SUR L'ANALYSE CHIMIQUE DES SUBSTANCES MINÉRALES, par G. Staedeler, revue par H. Kolbe, et traduite sur la sixième édition allemande par le Dr L. Gautier. In-18 cartonné à l'anglaise avec une gravure dans le texte et un tableau colorié d'analyse spectrale. Paris, 1873. Prix. . . . . 2 fr. 50

PARIS. — IMP. SIMON RAÇON ET COMP., RUE D'ERFURTH, 1.

TRAITÉ

D'ANALYSE ZOOCHIMIQUE

QUALITATIVE ET QUANTITATIVE

GUIDE PRATIQUE

POUR LES

RECHERCHES PHYSIOLOGIQUES ET CLINIQUES

A L'USAGE

DES MÉDECINS, DES PHARMACIENS, DES CHIMISTES ET DES ÉTUDIANTS

PAR

LE Dr E. DE GORUP-BESANEZ

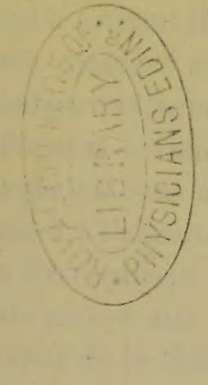
Professeur de chimie à l'Université d'Erlangen

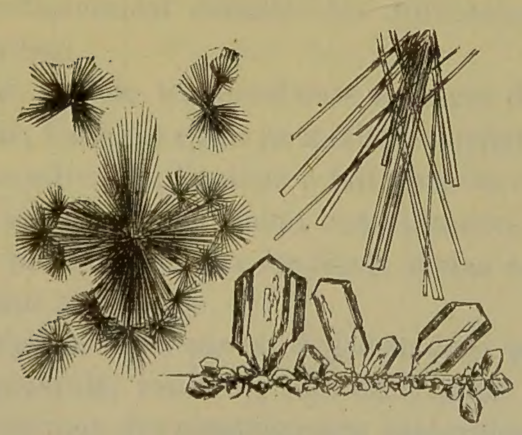
TRADUIT SUR LA TROISIÈME ÉDITION ALLEMANDE ET AUGMENTÉ

PAR

LE DOCTEUR L. GAUTIER

AVEC 128 FIGURES DANS LE TEXTE





PARIS

C. REINWALD ET Cie, LIBRAIRES-ÉDITEURS

15, RUE DES SAINTS-PÈRES, 15

1875

PRÉFACE DU TRADUCTEUR

Décrire d'une manière aussi complète et aussi pratique que possible les procédés actuellement connus pour la détermination de la nature et de la quantité des substances qui se rencontrent dans le corps de l'homme et des animaux, aussi bien à l'état normal qu'à l'état pathologique, tel est le but que s'est proposé l'auteur dans le *Traité d'analyse zoochimique*, dont nous offrons la traduction aux médecins, aux chimistes, aux pharmaciens et aux étudiants.

En publiant cette édition française de l'ouvrage de M. le professeur *de Gorup-Besanez*, nous avons voulu combler une lacune, car jusqu'à présent il n'existe dans notre langue aucun livre, qui décrive d'une manière suffisamment détaillée les différentes méthodes de l'analyse zoochimique.

Prenant comme modèle les excellents ouvrages de *R. Fresenius*, auxquels il renvoie, lorsqu'il s'agit de méthodes appartenant exclusivement à l'analyse minérale, l'auteur a fait tous ses efforts pour que son livre puisse servir non seulement aux chimistes de profession, mais encore aux médecins et aux étudiants moins exercés dans les travaux de la chimie analytique.

Le *Traité d'analyse zoochimique* est divisé en deux parties. La première, la partie générale, renferme une description exacte des propriétés et des réactions des combinaisons minérales et organiques qui se rencontrent dans l'organisme animal, avec l'indication de la marche à suivre pour reconnaître ces combinaisons. La deuxième partie, la partie spéciale, comprend l'analyse qualitative et quantitative de l'urine, du lait, du sang et des liquides séreux, des sucs digestifs, des tissus, des concrétions et des cendres des substances animales.

En outre, les applications de l'analyse zoochimique aux *recherches pathologiques* et *chimico légales* sont mentionnées avec des développements en rapport avec l'importance des questions que le médecin et le chimiste peuvent avoir à résoudre.

Depuis l'apparition de la troisième édition allemande de cet ouvrage (Brunswick, 1871), l'analyse zoochimique s'est enrichie de plusieurs méthodes nouvelles dont nous avons mentionné les plus importantes, afin que cette édition française soit aussi complète que possible au moment de sa publication. Nous avons dû également introduire dans notre traduction certains procédés non décrits par l'auteur et parmi lesquels nous citerons notamment le dosage de l'urée par l'azotite de mercure et par l'hypochlorite de soude, l'analyse des gaz du sang, qui dans ces derniers temps a été l'objet d'importants travaux, etc. Nous avons indiqué par le signe [ ] toutes les additions que nous avons faites.

L'intelligence du texte est beaucoup facilitée par les belles gravures qui l'accompagnent et dont nous avons plus que doublé le nombre, en représentant certains appareils nouveaux et les formes cristallines microscopiques de la plupart des éléments.

Le *Traité d'analyse zoochimique*, tel que nous le présentons au public, se trouve donc notablement augmenté et, nous l'espérons du moins, autant que possible au niveau de la science actuelle.

Dr L. Gautier.

Janvier 1875.

TABLE ANALYTIQUE DES MATIÈRES

I. — PARTIE GÉNÉRALE

CHAPITRE PREMIER

DES OPÉRATIONS CHIMIQUES

CHAPITRE II

DES RÉACTIFS

CHAPITRE III

APPAREILS ET USTENSILES

CHAPITRE IV

COMPOSITION, PROPRIÉTÉS ET RÉACTIONS DES COMBINAISONS QUI SE RENCONTRENT DANS LE CORPS DES ANIMAUX, INSTRUCTION SUR LEUR RECHERCHE

PREMIER GROUPE.

PRINCIPES MINÉRAUX DU CORPS ANIMAL

DEUXIÈME GROUPE.

MATIÈRES ALBUMINOÏDES PROPREMENT DITES.

TROISIÈME GROUPE.

DÉRIVÉS DES MATIÈRES ALBUMINOÏDES.

QUATRIÈME GROUPE.

HYDRATES DE CARBONE.

Appendice.

CINQUIÈME GROUPE.

ACIDES ORGANIQUES.

SIXIÈME GROUPE.

AMIDES, AMIDO-ACIDES ET BASES ORGANIQUES QUI SE RENCONTRENT DANS LE RÈGNE ANIMAL OU QUI DÉRIVENT DES SUBSTANCES ANIMALES.

SEPTIÈME GROUPE.

PIGMENTS ANIMAUX.

II. — PARTIE SPÉCIALE

CHAPITRE PREMIER

ANALYSE DE L'URINE

A. — *Urine humaine.*

CHAPITRE II

ANALYSE DU LAIT

CHAPITRE III

ANALYSE DU SANG, DU CHYLE, DE LA LYMPHE, DU PUS ET DES LIQUIDES SÉREUX

B. — *Analyse du sérum sanguin.*

C. — *Analyse physiologique du sang.*

D. — *Analyse des gaz du sang.*

Appendice.

Appendice.

CHAPITRE IV

ANALYSE DES SUCS DIGESTIFS

I. — Analyse de la bile.

II. — Analyse de la salive.

III. — *Analyse du suc gastrique.*

IV. — *Analyse du suc pancréatique.*

V. — *Analyse du suc intestinal.*

Appendice.

CHAPITRE V

ANALYSE DES TISSUS

A. — *Analyse des os, des dents et des ossifications.*

B. — *Analyse de la chair et des organes glandulaires.*

CHAPITRE VI

ANALYSE DES CONCRÉTIONS

I. — *Calculs vésicaux et rénaux de l'homme.*

II. — *Calculs biliaires.*

III. — *Autres concrétions.*

CHAPITRE VII

ANALYSE DE LA CENDRE DES SUBSTANCES ANIMALES

APPENDICE.

TABLEAUX.

TRAITÉ

D'ANALYSE ZOOCHIMIQUE

QUALITATIVE ET QUANTITATIVE

INTRODUCTION

Le but immédiat de toute analyse chimique est la décomposition des corps composés en leurs éléments.

Les combinaisons organiques qui se rencontrent dans le règne animal sont des composés quinaires, quaternaires ou ternaires, c'est-à-dire qu'elles peuvent être décomposées, par voie analytique, en cinq, quatre, ou trois éléments. Lorsque ces combinaisons sont bien caractérisées, lorsque leurs éléments sont dans des proportions stœchiométriques constantes, elles constituent des *individus chimiques*.

Les matières animales, telles qu'elles se rencontrent dans l'organisme : les liquides animaux, les tissus, etc., sont des *mélanges* d'un nombre plus ou moins grand de ces individus chimiques, c'est-à-dire de combinaisons organiques bien caractérisées, qui, comme dans les liquides animaux, sont à l'état de dissolution ou bien, au contraire, à l'état insoluble et alors déposées les unes sur les autres et mélangées ensemble, mais qui, dans un grand nombre de cas, ne sont point du tout isolées.

Si l'analyse chimique a pour but de séparer les uns des autres et d'obtenir purs les individus chimiques contenus dans les substances animales, sans s'occuper de leur composition élémentaire, ou en admettant que celle-ci soit connue, elle devient l'*analyse zoochimique*, de laquelle nous voulons spécialement nous occuper.

L'analyse zoochimique *qualitative* a pour objet principal de déterminer quelles sont les combinaisons organiques (les individus chimiques) qui sont renfermées dans une substance animale quelconque, dans un mélange, aussi sera-t-elle d'une application moins fréquente dans les cas où les éléments d'un pareil mélange sont d'avance exactement connus par de nombreuses observations. Dans ces cas, elle a plutôt à répondre à la question de savoir si certains éléments non ordinaires sont ou ne sont pas contenus dans ces mélanges dont la composition est connue.

Le but de l'analyse zoochimique *quantitative* est de donner aux éléments qu'a fait connaître la recherche qualitative, une forme telle que leur poids puisse être déterminé aussi exactement que possible.

. Les deux analyses zoochimiques, l'analyse qualitative et l'analyse quantitative, supposent que les combinaisons chimiques qui se rencontrent dans les substances animales, ou qui prennent naissance aux dépens de celles-ci, sont exactement connues, quant à leurs propriétés, leur composition élémentaire et la manière dont elles se comportent vis-à-vis des dissolvants et des réactifs, parce que c'est précisément cette notion qui nous permet de décider si une combinaison chimique, trouvée par l'analyse qualitative, est ou n'est pas identique avec une combinaison déjà connue, parce que, en d'autres termes, c'est cette notion qui rend possible la détermination de la *nature* d'une substance animale. Sans la connaissance exacte de la manière dont se comportent ces combinaisons, il est en outre impossible de leur donner la forme la plus convenable pour en déterminer le poids.

Dans quelques cas, l'étude des propriétés et des réactions d'une combinaison organique, trouvée par l'essai qualitatif, ne suffit pas à elle seule pour établir nettement l'identité de cette substance avec une combinaison connue. Il est alors nécessaire, pour obtenir une solution décisive, d'avoir recours à l'*analyse élémentaire*, c'est-à-dire à la détermination de la composition quantitative élémentaire de la substance en question. Pour qu'il soit possible de procéder utilement à l'analyse systématique des substances animales, il est donc nécessaire d'être exactement renseigné sur la composition, les propriétés et les réactions des individus chimiques qui se rencontrent dans ces substances.

L'exécution de toute analyse chimique suppose, en outre, la connaissance de la *technique chimique*, c'est-à-dire des *opérations* que nécessitent les recherches analytiques, ainsi qu'une certaine habitude de *l'emploi des réactifs*.

La description des opérations, des réactifs et des appareils de chimie doit donc aussi précéder l'examen de la manière dont se comportent les corps en présence des réactifs.

Comme toute science naturelle, la chimie peut généralement être consi-

dérée sous deux points de vue, l'un *théorique* et l'autre *pratique* ; la chimie pratique repose immédiatement sur la chimie théorique, parce que, sans la connaissance exacte des principes généraux de la science, ces principes ne peuvent pas être mis en pratique. Celui qui veut pénétrer dans le champ de l'analyse chimique, qui est une partie de la chimie pratique, doit, par conséquent, être déjà familiarisé avec les principes généraux de la chimie théorique.

Un guide pour l'analyse zoochimique doit donc, en général, suivre le plan qui vient d'être indiqué, c'est-à-dire qu'il doit commencer par l'étude des opérations chimiques, des réactifs et des appareils, puis passer à l'examen des réactions et des propriétés des combinaisons minérales et organiques qui se rencontrent dans le corps des animaux, et terminer par la description de la marche systématique à suivre pour découvrir chacun des éléments des substances animales et en déterminer le poids ; mais il doit aussi supposer, afin d'éviter des longueurs inutiles, que l'on possède des notions étendues sur la chimie générale et l'analyse inorganique.

Les opérations que l'on exécute dans l'analyse zoochimique, ainsi que les réactifs et les appareils que l'on emploie, sont essentiellement les mêmes que pour l'analyse minérale, aussi ces différents objets ne doivent-ils être traités avec détails dans le présent ouvrage que lorsqu'ils exigent certaines modifications et précautions nécessitées par la nature de l'objet lui-même.

On trouve, dans les deux traités de chimie analytique de *R. Fresenius* [1], une description complète des opérations chimiques, des réactifs et des appareils. Ces deux ouvrages sont très-répandus et nous devons supposer qu'ils sont entre les mains de ceux qui veulent s'occuper sérieusement de travaux de chimie analytique.

Les combinaisons chimiques appartenant au règne animal sont encore en partie très-incomplétement connues relativement à leurs propriétés et à leurs réactions ; pour un très-petit nombre d'entre elles, on est jusqu'à présent parvenu à découvrir des réactions aussi caractéristiques que celles que nous possédons dans l'analyse minérale ; pour quelques substances organiques d'origine animale, on ne sait même pas encore avec certitude si elles sont réellement des individus chimiques ou des mélanges de ceux-ci. Pour les raisons qui viennent d'être indiquées, la détermination du poids de ces combinaisons est sujette à des imperfections beaucoup plus grandes que l'analyse minérale quantitative.

[1] *Traité d'analyse chimique qualitative*, traduit de l'allemand par C. Forthomme. Paris, 1875.

Traité d'analyse chimique quantitative, traduit de l'allemand par C. Forthomme. Paris, 1875.

Il est évident qu'un traité d'analyse zoochimique doit se ressentir de ces imperfections et de ces lacunes, et qu'on ne doit pas s'attendre à trouver dans un livre de ce genre la perfection que l'on est en droit d'exiger d'un traité d'analyse minérale.

Les méthodes en usage pour l'analyse quantitative des substances animales complexes sont, en effet, beaucoup moins parfaites que les procédés d'analyse des corps inorganiques, et avec ces méthodes il ne saurait être question d'une exactitude absolue, c'est tout au plus si l'on peut dire qu'elles donnent des résultats relativement exacts; c'est pour cela que dans la deuxième partie de cet ouvrage on n'a indiqué que les méthodes qui ont été reconnues comme les meilleures et comme correspondant le mieux au but que l'on se propose.

Le présent ouvrage étant principalement destiné aux médecins et aux étudiants, ainsi qu'aux pharmaciens, un grand nombre de points y sont traités avec des détails beaucoup plus étendus qu'il serait nésessaire, si l'ouvrage s'adressait spécialement aux chimistes de profession.

En effet, ce sont la physiologie et la pathologie qui ont exercé l'influence la plus favorable sur le développement de la zoochimie et qui ont permis de résoudre un grand nombre de questions importantes, et inversement, sans la connaissance des faits mis en évidence par la zoochimie, qui est devenue elle-même une science indépendante, les deux sciences que l'on vient de nommer n'auraient pas pu atteindre le haut degré de développement qu'elles présentent aujourd'hui, et elles resteraient dans leur état actuel si elles refusaient le puissant secours offert par la chimie.

Le physiologiste et le médecin doivent eux-mêmes mettre la main à l'œuvre lorsqu'il s'agit de résoudre des questions qui sont en corrélation avec les doctrines qu'ils professent; car ils savent mieux que personne sur quels points leurs recherches doivent surtout être dirigées, et il n'est possible de cultiver avec fruit ce champ, encore inexploré dans beaucoup de points, que si le physiologiste et le médecin contribuent eux-mêmes à son exploration, ou au moins s'ils possèdent les connaissances théoriques et pratiques nécessaires pour expliquer clairement au chimiste de profession la direction que ce dernier doit, sous leurs yeux, imprimer aux recherches pour être certain d'obtenir une réponse satisfaisante à la question posée.

Il est donc indispensable que le physiologiste et le pathologiste établissent nettement la question scientifique sur laquelle doit porter la recherche zoochimique, et, qu'ils se chargent eux-mêmes de la réponse, ou qu'ils donnent ce soin à un autre, il ne leur sera possible d'obtenir une solution satisfaisante que s'ils connaissent bien le champ de la chimie et si, guidés par

leur science théorique et leur expérience pratique, ils savent ce que l'on peut exiger de la chimie et ce que celle-ci peut leur offrir.

Il est très-important que les médecins et les physiologistes se familiarisent avec les méthodes de la chimie analytique et que, par l'exercice pratique, ils acquièrent une connaissance aussi complète que possible de la partie technique de cette branche de la chimie; après les faits et les principes exposés précédemment, il n'est pas besoin d'entrer dans de plus longs développements pour faire ressortir cette importance. — L'artiste, l'ouvrier, l'économe, savent depuis longtemps reconnaître que la chimie ne peut leur prêter un concours efficace que s'ils ont eux-mêmes mis la main à l'œuvre pour se familiariser avec la pratique de cette science, et c'est aussi ce que les physiologistes et les pathologistes doivent faire pour la zoochimie.

Après avoir indiqué dans les pages précédentes le but du présent ouvrage et les principes sur lesquels nous nous sommes basé pour sa rédaction, il nous reste à mentionner une ressource indispensable pour les recherches zoochimiques, et qui est pour celles-ci aussi et peut-être encore plus importante que ne l'est le chalumeau pour l'analyse minérale : nous voulons parler du *microscope*.

En effet, si le chalumeau est indispensable pour l'analyse minérale, le microscope ne l'est pas moins et même plus encore pour l'analyse zoochimique. Car, excepté dans des cas relativement peu nombreux, le chalumeau peut, bien qu'avec une grande perte de temps, être remplacé par l'essai chimique par voie humide, mais sans l'examen microscopique nous ne pouvons pas, dans un grand nombre de cas, reconnaître sûrement certaines combinaisons organiques contenues dans le corps des animaux, tandis qu'un coup d'œil jeté sur le microscope, non-seulement nous fournit le renseignement désiré, mais encore nous conduit fréquemment à la détermination de substances dont nous ne soupçonnions pas la présence.

C'est pourquoi nous avons, dans cet ouvrage, *indiqué* l'essai microscopique, partout où il peut servir pour reconnaître certaines substances cristallisées minérales et organiques, et nous avons en outre décrit, aussi exactement que possible, la forme cristalline des combinaisons que l'on peut déterminer sûrement par ce moyen.

Mais un *guide* pour les recherches microscopiques était tout à fait en dehors des limites que nous nous étions tracées pour la rédaction de ce livre, et, abstraction faite de ce qu'il existe déjà d'excellents manuels pour ce genre de recherches, nous devons supposer que non-seulement les physiologistes, mais encore les médecins à la hauteur de la science, sont familiarisés avec l'usage de cet instrument; l'étudiant en médecine lui-même trouve suffisamment l'occasion de s'exercer aux observations microscopiques.

Nous avons représenté par des figures la plupart des formes cristallines microscopiques[1], et nous renvoyons pour les autres aux excellents atlas de *Otto Funke*[2] et de *Robin* et *Verdeil*[3], en indiquant exactement le numéro de la planche et de la figure des deux ouvrages.

Enfin, nous ferons remarquer que le *spectroscope*, ce puissant auxiliaire des recherches chimiques, a acquis pour l'analyse zoochimique une importance considérable et qu'il en sera question dans cet ouvrage, avec des développements en rapport avec cette importance.

[1] Ces figures, empruntées à un ouvrage de *Lehmann* (*Handbuch der physiologischen Chemie*), n'existaient pas dans l'édition allemande, nous les avons introduites dans notre traduction afin de rendre les descriptions plus faciles à comprendre des lecteurs ne possédant pas les atlas de *Funke* et de *Robin* et *Verdeil*. (L. G.)

[2] Otto Funke, *Atlas der physiologischen Chemie*, 2e édition, Leipzig, 1858, 18 planches.

[3] Robin et Verdeil, *Traité de chimie anatomique*, Paris, 1853. Atlas de 45 planches, dessinées d'après nature

I

PARTIE GÉNÉRALE

CHAPITRE PREMIER

DES OPÉRATIONS CHIMIQUES

§ 1.

Les opérations chimiques que l'on exécute dans l'analyse zoochimique sont essentiellement les mêmes que celles que nécessite l'analyse minérale. Les plus importantes de ces opérations *générales* sont : la dissolution, la cristallisation, la précipitation, la filtration, la décantation, l'évaporation, la dessiccation, la distillation, le chauffage au rouge (l'incinération), la sublimation, la détermination des poids (par les pesées ou par la méthode volumétrique), enfin l'analyse spectrale et les autres méthodes optiques. La fusion et la désagrégation, ainsi que l'emploi du chalumeau, ne sont que peu usités dans l'analyse zoochimique.

L'*exécution* de quelques-unes de ces opérations doit, par suite de la nature des substances à traiter, subir certaines modifications dont il sera surtout question dans les paragraphes suivants.

§ 2.

1. — DISSOLUTION, EXTRACTION, DIGESTION.

Le meilleur moyen pour favoriser la *dissolution* d'un corps consiste, comme on le sait, à le diviser aussi finement que possible. Quand on a affaire à des solides, on atteint ce but par la pulvérisation, opération dans laquelle on doit, afin d'éviter une perte de substance, observer toutes les précautions en usage dans la pulvérisation des matières minérales. Un certain nombre de substances se laissent plus facilement pulvériser lorsqu'elles sont chauffées, d'autres, au contraire, se ramollissent sous l'influence de la chaleur; mais, par le refroidissement, elles redeviennent cassantes, et peuvent alors être réduites en poudre avec une grande facilité.

Lorsque les substances animales ne peuvent pas être pulvérisées, on doit chercher à les diviser par un autre moyen.

Les parties *demi-molles :* la chair, le tissu glandulaire, les tumeurs, sont coupées et hachées aussi finement que possible; on peut aussi les triturer avec du verre en poudre grossière et le dissolvant. Quant aux parties tout à fait molles, on les réduit en bouillie en les broyant dans le mortier.

Les liquides que l'on emploie pour dissoudre les substances animales sont : l'eau, l'alcool, l'éther, les acides et les alcalis. L'alcool et l'éther sont des dissolvants pour des groupes entiers de combinaisons organiques renfermées dans le corps des animaux.

Lorsque la dissolution dans l'alcool ou l'éther doit être effectuée avec le concours de la chaleur, il est nécessaire que le chauffage n'ait pas lieu à feu nu, parce que, comme on le sait, ces liquides s'enflamment facilement. Ce qu'il y a de plus convenable dans ce cas, c'est de chauffer au bain-marie.

Comme la plupart des substances animales sont des mélanges de plusieurs individus chimiques, un dissolvant déterminé n'enlève ordinairement qu'une partie de la substance. On nomme *extraction* cette dissolution partielle. Lorsque tout ce qui est soluble dans un dissolvant déterminé doit être éliminé d'une substance, l'opération porte le nom d'*épuisement*. La manière la plus convenable de procéder consiste à ne faire agir à la fois sur la substance que de petites quantités du dissolvant; lorsque la portion de liquide versée sur la substance est saturée, on la sépare par filtration ou décantation, puis on fait agir une nouvelle quantité du dissolvant, et on continue ainsi ces dissolutions et décantations ou filtrations alternatives tant que le dissolvant absorbe encore un peu de la substance. L'extraction est terminée, si une goutte du liquide employé en dernier lieu ne laisse plus de résidu appréciable lorsqu'on l'évapore sur une lame de platine ou dans un verre de montre. Ce qui a été dit à propos de la dissolution avec l'éther et l'alcool, s'applique aussi à l'extraction à l'aide de ces liquides. Pour l'extraction des substances animales solides avec l'éther, on peut, dans beaucoup de cas, se servir de l'appareil indiqué par *v. Bibra* et représenté par la figure 1.

Dans le col du ballon A, on adapte, au moyen d'un bouchon percé, un tube *a*, dont l'extrémité inférieure est étirée en une pointe fine, mais dont la supérieure, plus large, porte un tube de verre, *b*, recourbé à angle droit et également fixé à l'aide d'un bouchon percé; la branche *c* de ce dernier tube descend jusqu'au fond du deuxième ballon B, qui n'est fermé qu'imparfaitement avec un bouchon percé.

Lorsqu'on veut se servir de cet appareil, on introduit dans la partie rétrécie du tube *a* un peu de coton que l'on ne presse que très-légèrement, puis on ajoute de la substance desséchée que l'on veut extraire avec de l'éther une quantité telle qu'il reste encore supérieurement un petit espace que l'on remplit avec un tampon de coton très-peu serré; le coton que l'on emploie pour faire ce tampon, ainsi que celui qui se trouve dans la portion rétrécie du tube, doit avoir été préalablement dégraissé avec de l'éther. On verse dans le ballon A l'éther qui sert pour l'extraction; on adapte bien hermétiquement le tube *a*, et, dans celui-ci, on fixe le tube *b*, puis on place le ballon B dans l'eau froide. A l'aide d'un fil ou de tout

autre moyen, on empêche ce ballon d'être soulevé par le liquide. L'appareil étant ainsi disposé, on chauffe à l'ébullition l'éther contenu dans le ballon A, en plaçant une lampe sous ce dernier. Les vapeurs d'éther traversent la substance à extraire, et se rendent, par le tube *b c*, dans le ballon B, où elles se condensent. Lorsque la majeure partie de l'éther a distillé, on enlève la lampe; l'éther, qui s'est rassemblé en B, retourne

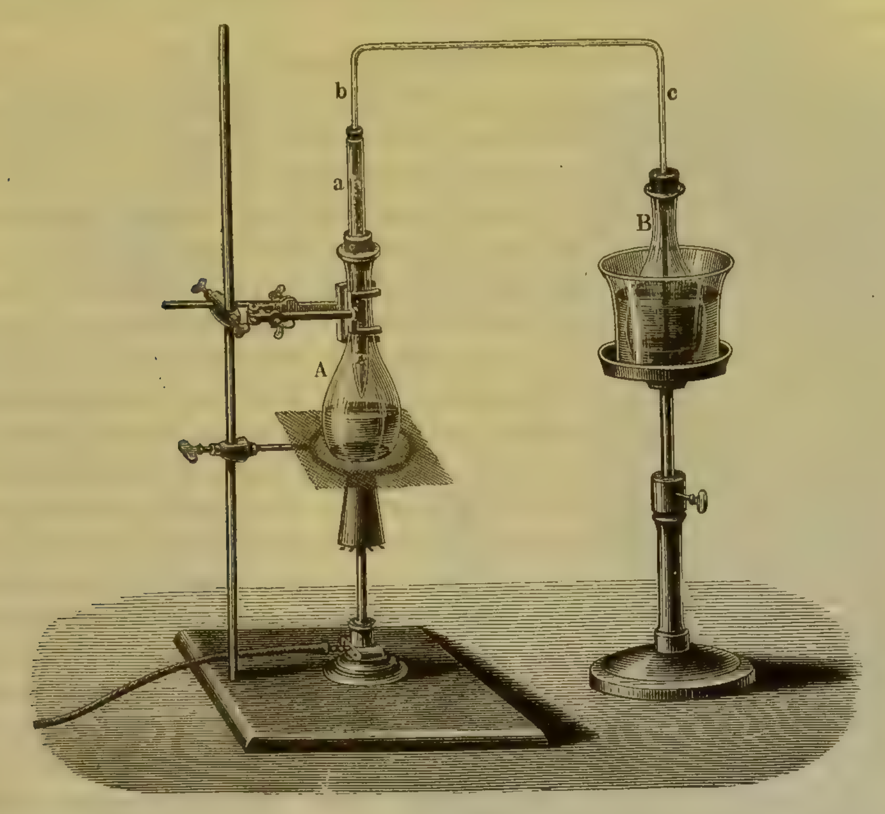


Fig. 1.

vers A, et, en passant à travers *a*, il entraîne encore des parties solubles. On répète cette opération tant que l'éther absorbe encore quelque chose.

Lorsque l'extraction se fait à l'aide de la chaleur, l'opération porte le nom de *digestion*, et l'on se sert dans ce cas du bain de sable ou du bain-marie.

§ 3.

2. — CRISTALLISATION, PRÉCIPITATION, FILTRATION, DÉCANTATION.

Les règles à suivre pour ces différentes opérations sont les mêmes que dans les analyses minérales.

Pour la *filtration*, on prend un filtre à plis, s'il est nécessaire que le liquide s'écoule rapidement, mais on se sert d'un filtre simple lorsque des coagu-

lums ou des précipités doivent être enlevés du filtre quand ils sont encore humides.

La filtration des liquides animaux présente quelquefois des difficultés particulières; en effet, il arrive fréquemment que des particules en suspension dans le liquide passent avec ce dernier, par suite de leur petitesse, à travers les pores du filtre, ou bien ces liquides sont tellement visqueux qu'ils bouchent les pores du filtre de manière à empêcher complétement la filtration.

Si l'on a à sa disposition les excellents appareils de *Bunsen*, à l'aide desquels on peut filtrer avec une grande différence de pression, que l'on obtient au moyen d'une pompe aérohydrique, les liquides muqueux, souvent très-difficiles à filtrer, traversent rapidement les filtres, desquels ils sortent parfaitement clairs. Le dispositif suivant, représenté par la figure 2, et également indiqué par *Bunsen*, est aussi d'un usage très-avantageux. A et B sont deux grands flacons de même capacité (de trois ou quatre litres au moins), tous les deux sont munis, tout près de leur fond, d'un robinet destiné à régler l'écoulement de l'eau. Le robinet étant fermé, on remplit le flacon A avec de l'eau; au moyen du tube de caoutchouc *a*, qui doit avoir un assez faible diamètre, mais des parois épaisses, on fait communiquer le vase A avec le flacon B; on place le flacon A aussi haut que possible (à une hauteur de 2 mètres à $2^{m},50$ au-dessus du flacon inférieur), par exemple, sur l'étagère de la table de travail, et l'on pose B sur le plancher; à l'aide d'un tube de caoutchouc *b*, on met le flacon supérieur A en communication avec le vase *c* (qui doit être en verre épais), dans le bouchon duquel est fixé hermétiquement l'entonnoir contenant le filtre. Si maintenant on ouvre le robinet de A, l'eau coule du flacon supérieur dans l'inférieur (naturellement, après que l'on a aussi ouvert le robinet de ce dernier) et raréfie l'air dans le flacon A, ainsi que dans le vase C qui communique avec lui. Par suite de cette différence de pression, des liquides, même très-visqueux, comme la salive, etc., des précipités gélatineux, filtrent avec une grande rapidité. Lorsque l'eau du flacon supérieur s'est écoulée, il suffit simplement de mettre celui-ci à la place de l'inférieur, et ce dernier à la place du supérieur, puis d'adapter le tube de caoutchouc *b* au tube de verre fixé hermétiquement dans le bouchon du flacon B, et l'on peut alors faire de nouveau fonctionner l'appareil.

Pour réussir dans l'emploi de cette méthode, il est indispensable de choisir un entonnoir à surface intérieure parfaitement plane et avec un angle bien saillant de 60° et, en outre, d'adapter exactement le filtre (fait avec du papier fort et naturellement sans plis) dans l'entonnoir, de manière à ce que, après avoir été humecté avec de l'eau, il touche partout sa surface interne, sans qu'il y ait des bulles d'air entre cette surface et le filtre. Malgré ces précautions, on voit quelquefois les filtres se déchirer sous l'influence de la grande différence de pression. Mais il est facile de remédier à cet inconvénient en introduisant dans l'entonnoir un autre petit entonnoir de platine (*fig.* 3), dont les parois extrêmement minces s'appli-

quent parfaitement sur celles de l'entonnoir de verre et qui remplit exactement la pointe de celui-ci. On peut se procurer, chez le constructeur *Desaga*, à Heidelberg, des entonnoirs de verre avec les petits entonnoirs de platine convenables pour cette méthode de filtration ; mais on peut aussi



Fig. 3.

confectionner soi-même ces derniers d'après le procédé indiqué par *Bunsen*[1].

Le lait, le sérum du sang et certains précipités visqueux ne sont cependant pas faciles à filtrer, même à l'aide de ces appareils, mais on y arrive très-bien de la manière suivante, que *W. Zahn* a mise le premier en usage.

Un vase d'argile (*fig.* 4), comme ceux dont on se sert pour la pile de *Grove* et les autres piles à courant constant, est hermétiquement fermé à son extrémité supérieure par une garniture en caoutchouc munie de deux ajutages, dont l'un peut, au moyen d'un tube de verre court, être mis en com-

Fig. 2.

[1] *Annal. der Chem. und Pharm.* T. CXLVIII, p. 274.

munication à l'aide du tube de caoutchouc *b* avec le flacon A (fig. 2). Le deuxieme ajutage est traversé par un tube de verre qui descend jusqu'au fond du vase d'argile et dont l'extrémité supérieure peut être hermétiquement fermée au moyen d'un tube de caoutchouc et d'une pince. Lorsqu'on veut se servir de l'appareil, on place le vase d'argile dans une éprouvette seulement un peu plus large et l'on verse dans celle-ci du liquide à filtrer : lait, sang, etc., une quantité telle que toute la surface du vase de terre non recouverte par le caoutchouc soit entourée par le liquide. On adapte ensuite le tube de caoutchouc *b* du flacon A avec l'ajutage qui porte un petit tube de verre court, puis l'on ouvre le robinet du flacon A, et le liquide commence à filtrer à travers les parois du vase poreux. Le liquide filtré qui se rassemble à l'intérieur de celui-ci est parfaitement limpide, tandis que les particules en suspension : les globules du lait, du sang, etc., restent appliquées contre la surface extérieure du vase de terre. Le tube de verre, qui descend jusqu'au fond de ce dernier et qui est fermé par la pince pendant l'opération, sert pour aspirer et examiner de temps en temps le liquide filtré contenu dans le vase poreux ; de cette façon, on n'a pas besoin de démonter l'appareil. Il joue le rôle d'une pipette. La figure 4 représente l'appareil dans son ensemble. Nous devons faire remarquer que tous les vases d'argile ne conviennent pas pour cet usage. Si leur porosité est trop faible, la différence de pression n'est pas suffisante, notamment lorsqu'on emploie l'appareil à double flacon, pour faire passer le liquide à travers la paroi du vase. Il est donc nécessaire de bien choisir le vase de terre.

Il faut éviter, lorsque c'est possible, de filtrer les liquides animaux sur

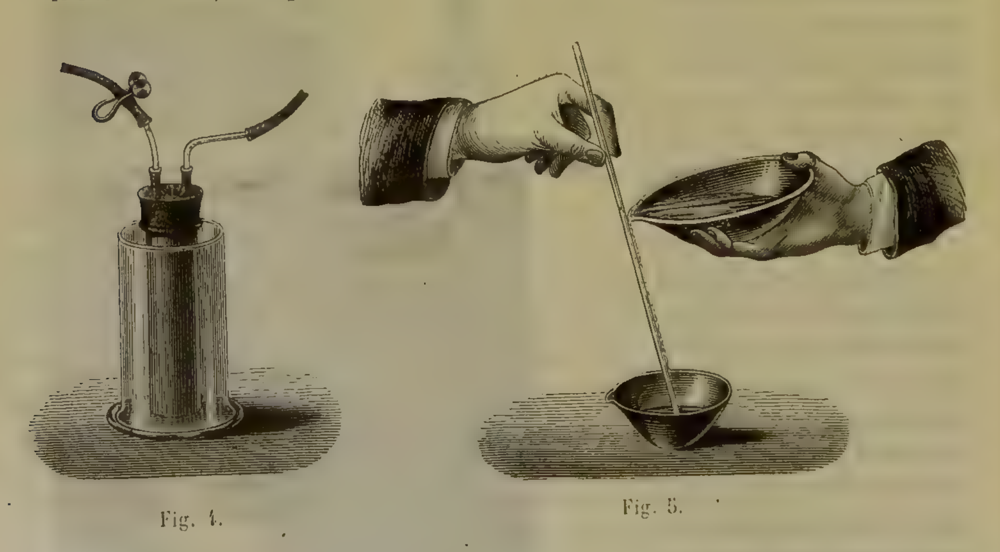


Fig. 4. Fig. 5.

de l'amiante, de la toile ou un tissu de soie, comme on l'a aussi proposé, et, si l'on ne veut pas faire de mauvaise besogne, on ne doit jamais employer ce mode de filtration, surtout dans les analyses quantitatives. Mais dans certains cas où des substances doivent être pressées, la filtration doit être faite au moyen de l'étamine (elle porte alors le nom de colature), et

s'il est nécessaire que le liquide soit parfaitement clair, il faut ensuite le filtrer sur du papier ou de l'amiante.

Lorsqu'on veut faire une décantation, on a coutume d'enduire avec un peu de suif le bord du vase contenant le liquide, afin d'empêcher ce dernier de couler le long de la paroi extérieure et, par suite, d'éviter une perte. Mais si l'on a à décanter un liquide qui, comme l'alcool ou l'éther, peut dissoudre les corps gras, on doit s'abstenir de cette précaution. Lorsqu'on verse un liquide dans un filtre ou qu'on le décante, on peut aussi éviter d'en perdre en le faisant couler le long d'une baguette de verre, comme le montre la figure 5.

§ 4.

3. — ÉVAPORATION ET DESSICCATION.

L'*évaporation* des liquides animaux s'effectue comme celle des solutions renfermant des substances minérales ; le mieux est de se servir de capsules de porcelaine aussi plates que possible, mais l'opération ne doit être faite à feu nu que dans des cas très-rares, parce que les matières organiques sont très-facilement détruites par une forte chaleur, et l'on ne peut employer cette méthode, sans doute très-rapide et tout au plus convenable dans les recherches qualitatives, que tant que les liquides à évaporer sont encore très-étendus. Mais dans les analyses quantitatives, ainsi que dans les analyses qualitatives, lorsque les liquides sont déjà concentrés, l'évaporation doit toujours être effectuée à une température ne dépassant pas 100°, et l'on peut se servir dans ce but du bain-marie, dont la figure 6 représente la forme la plus simple, ou bien du bain de sable ou du bain d'air. Il est quelquefois nécessaire d'évaporer des liquides à une température beaucoup inférieure à 100°. Dans ce cas, le mieux est d'employer un bain d'air ou un bain de sable faiblement chauffés. Enfin, certaines substances ne peuvent être évaporées sans décomposition que si l'on opère dans le vide.

Fig. 6.

Comme, en général, les substances organiques, mais plus particulièrement celles d'origine animale, se décomposent avec une grande facilité, il faut aussi, lors de leur *dessiccation,* se maintenir dans certaines limites de température.

Par la dessiccation on cherche à enlever aux différentes substances, même lorsqu'elles ont été évaporées, l'eau hygroscopique encore adhérente et qui est retenue très-opiniâtrément surtout par les matières animales; cette opération, tout à fait indispensable dans les analyses quantitatives, a pour but de nous faire connaître exactement quelle est la quantité réelle de la substance sur laquelle nous opérons. Si nous pesions et si ensuite nous soumettions à l'analyse une substance qui contient encore une quantité d'eau très-variable, ne faisant pas essentiellement partie de sa com-

position, mais en augmentant le poids, nous obtiendrions, lors du calcul des résultats, des nombres généralement trop faibles, parce que les différents poids trouvés sont calculés sur une quantité de substance plus grande qu'elle ne l'est réellement, une partie de son poids appartenant à l'eau variable et non essentielle à sa composition. Sans la dessiccation complète de la substance à analyser, on ne pourrait jamais obtenir des résultats exacts et même concordants, parce que la quantité de l'eau hygroscopique peut, dans différentes circonstances, varier beaucoup pour une seule et même matière. Enfin, si c'est l'eau propre à un liquide animal dont la quantité doit être déterminée, il faut également l'expulser par évaporation et dessiccation, et en se basant aussi sur les indications données précédemment. Si le résidu n'est pas complétement desséché, son poids sera augmenté par l'eau qu'il

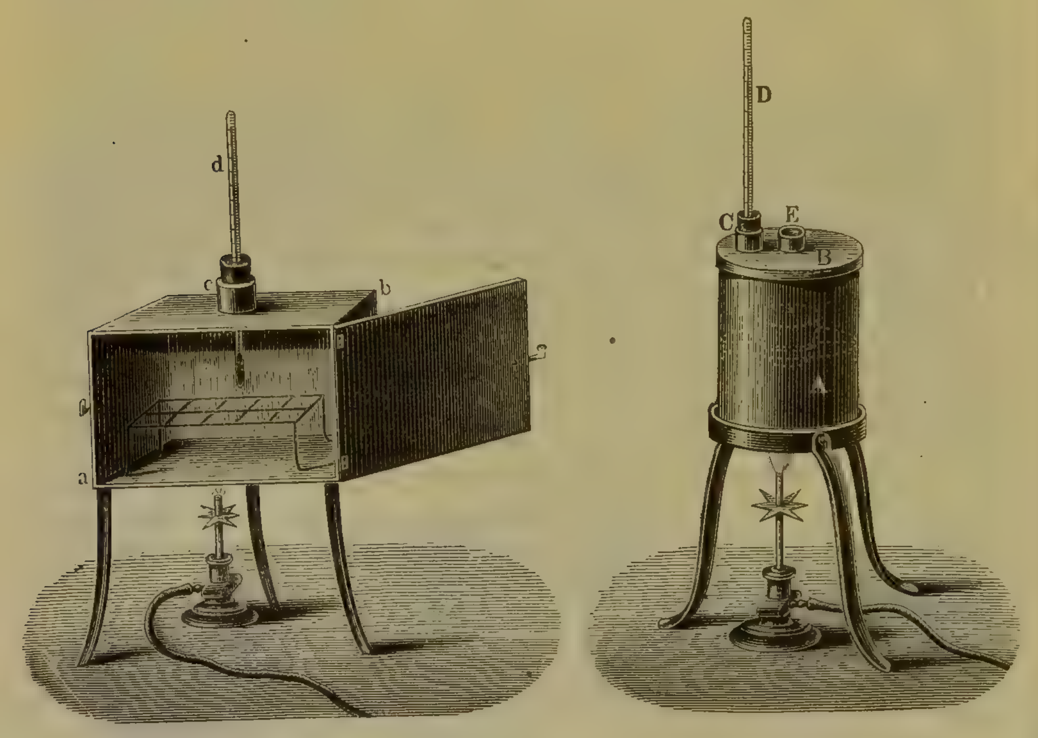


Fig. 7. Fig. 8.

renferme encore, et, par suite, on trouvera un poids trop faible pour l'eau et un poids trop élevé pour la matière solide. Lorsqu'on dessèche des substances animales, il faut éviter d'opérer à une température trop élevée avec beaucoup plus de soin que lorsqu'il s'agit d'une évaporation. Comme maintenant l'eau ne peut être complétement transformée en vapeur qu'à 100° et qu'un grand nombre de substances organiques commencent à se décomposer dès la température de 120 ou 130°, il en résulte que la température doit être maintenue, pendant la dessiccation, entre 100 et 120°. On peut très-facilement obtenir cette température constante à l'aide du bain d'air représenté par la figure 7; *a b* est une boîte de cuivre fort; par l'ou-

verture *c*, le thermomètre *d* fixé dans un bouchon pénètre à l'intérieur de la boîte ; *e* est un support en fil métallique sur lequel sont placées, dans un verre de montre ou un autre vase, les substances à dessécher. L'appareil est chauffé au moyen d'une lampe à alcool ou d'une lampe à gaz. Si l'on se sert de ce dernier mode de chauffage, il est convenable, lorsqu'il s'agit de produire une flamme aussi petite que possible, sans crainte de la voir disparaître, de couvrir l'orifice du bec de la lampe avec un petit chapeau en toile métallique. Mais le *régulateur* de *Kemp-Bunsen*, que l'on peut se procurer chez le constructeur *Desaga*, à Heidelberg, est le moyen à l'aide duquel on arrive le plus sûrement à obtenir des températures constantes.

Le dispositif de bain d'air, représenté par la figure 8, est encore plus simple. La boîte A en cuivre fort est fermée imparfaitement par le couvercle B, qui est muni de deux tubulures. L'une, C, est destinée à recevoir

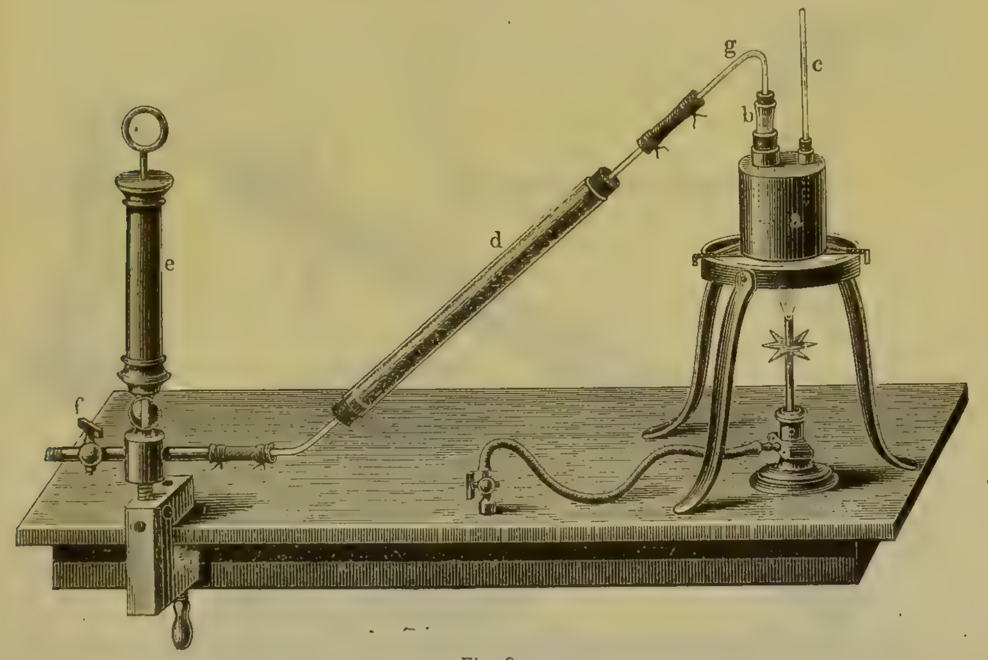


Fig. 9.

le thermomètre D fixé dans un bouchon, E donne issue à la vapeur d'eau qui se dégage. A l'intérieur de la boîte, à peu près à la moitié de sa hauteur, trois pointes métalliques supportent un disque de cuivre muni d'un orifice circulaire et qui est destiné à recevoir le creuset contenant la substance à dessécher. Ce petit appareil peut aussi être chauffé à l'aide d'une lampe à alcool ou d'une lampe à gaz.

Lorsque la dessiccation doit être effectuée en faisant alternativement le vide et en laissant rentrer de l'air sec, et aussi avec le concours de la chaleur, on se sert avec avantage de l'appareil représenté par la figure 9.

a est un vase de cuivre fort soudé au laiton et muni supérieurement de deux orifices ; *b* est un petit tube de verre dans lequel se trouve la sub-

stance à dessécher, *c* un thermomètre, *d* un tube à chlorure de calcium, *e* une petite pompe à air. Lorsqu'on veut se servir de l'appareil, on chauffe *a* jusqu'au degré voulu, puis on aspire l'air de *b* et de *d*. Au bout de quelques minutes, on ouvre le robinet *f*, et il rentre de l'air qui, en passant sur le chlorure de calcium, se dessèche complétement; on fait de nouveau le vide, et ainsi de suite, jusqu'à ce qu'on n'aperçoive plus le moindre dépôt d'humidité dans le tube *g*, lorsqu'on le refroidit en l'entourant avec du coton imbibé d'éther.

La température la plus convenable pour la dessiccation des matières animales est en général celle de 110°.

Lorsqu'on a affaire à des substances qui se décomposent même sous l'influence d'une faible élévation de température, ou qui retiennent l'eau très-opiniâtrément, il ne faut pas les dessécher à l'aide de la chaleur; l'opération



Fig. 10.

doit être faite sous le récipient de la machine pneumatique, en présence d'acide sulfurique.

Pour savoir si une substance est réellement tout à fait desséchée, il faut la peser après l'avoir abandonnée pendant quelques heures dans l'appareil exsiccateur, puis l'exposer de nouveau pendant quelque temps dans ce dernier, la peser de nouveau, et répéter ces opérations tant qu'il se produit une diminution de poids.

Relativement à la *distillation* et à la *sublimation* nous n'avons que peu de chose à dire.

Un petit ballon, muni d'un réfrigérant de verre, figure 10, est très-convenable pour distiller de petites quantités de liquides, ainsi que pour éliminer l'éther ou l'alcool des solutions éthérées ou alcooliques. Les vapeurs qui se dégagent du ballon A se rendent dans le tube *c*, qui traverse un tube de verre B, plus large et maintenu constamment plein d'eau froide, et elles s'y

condensent. Un petit ballon de verre sert de récipient. L'eau froide arrive par le tube à entonnoir *a* et l'eau échauffée s'écoule par le siphon *b*.

Pour la sublimation de l'acide benzoïque, par exemple, l'appareil suivant, figure 11, est tout à fait convenable. Il se compose de deux verres de montre d'égale grandeur et s'adaptant bien exactement l'un sur l'autre; le supérieur doit être plus bombé que l'inférieur, et ils sont maintenus au moyen d'une pince à ressort. Lorsqu'on veut se servir de l'appareil, on place la substance à sublimer dans le verre inférieur, on coupe ensuite un disque de papier à filtrer ayant exactement le diamètre des verres, on pose ce disque sur le verre inférieur, on adapte le verre supérieur et l'on fait glisser le tout entre les branches de la pince; l'appareil étant ainsi disposé, on le place sur la chaudière du bain-marie, qui ici joue le rôle d'un bain d'air et qui est munie d'un orifice destiné à recevoir un thermomètre, et l'on

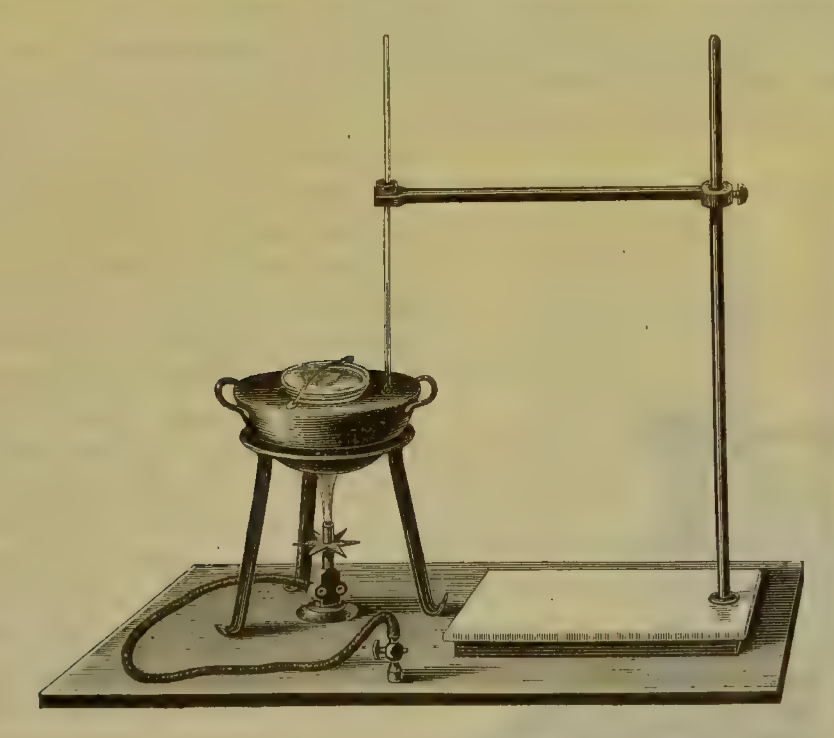


Fig. 11.

chauffe. La substance à sublimer traverse, sous forme de vapeur, le diaphragme de papier, qui agit pour ainsi dire comme un filtre, et elle se dépose à l'état cristallin sur la paroi interne du verre supérieur.

§ 5.

4. — INCINÉRATION.

L'*incinération* est une opération particulière à l'analyse organique; lorsqu'on soumet à l'action d'une haute température les substances organiques

qui renferment des principes minéraux, celles-ci sont décomposées : la partie organique est complétement brûlée, tandis que les principes minéraux fixes forment un résidu dans lequel, il est vrai, quelques-uns de ces principes se trouvent avec une composition différente de celle qu'ils avaient primitivement; c'est sur ce fait qu'est basée l'incinération.

Cette opération a par conséquent pour but de séparer les éléments minéraux fixes d'une substance animale des principes organiques, que l'on perd alors avec intention.

L'incinération se pratique soit dans un creuset de platine, soit dans un petit têt en porcelaine. Lorsqu'on a affaire à des corps organiques contenant du phosphore, ainsi qu'à ceux qui renferment des phosphates (et presque toutes les matières animales sont dans ce cas), les creusets de platine sont facilement endommagés, parce que, sous l'influence du charbon de la substance en combustion, l'acide phosphorique est facilement réduit à l'état de phosphore, qui forme avec le métal un phosphure de platine très-fusible. Aussi doit-on généralement préférer les creusets de porcelaine.

On place le creuset avec la substance sur le triangle d'une lampe à gaz, et on carbonise à une température modérée et en faisant attention à ce que les substances, qui quelquefois se boursouflent beaucoup pendant la décomposition, ne débordent pas le vase. Lorsqu'on craint que cela n'arrive, on modère immédiatement la chaleur en réglant la flamme. Quand la substance organique est complétement carbonisée, on chauffe plus fortement et l'on élève peu à peu la température jusqu'au rouge sombre. Le charbon brûle plus ou moins complétement; on active beaucoup sa combustion en donnant au creuset une position inclinée, et on facilite l'accès de l'air en plaçant le couvercle horizontalement. (Fig. 12.)

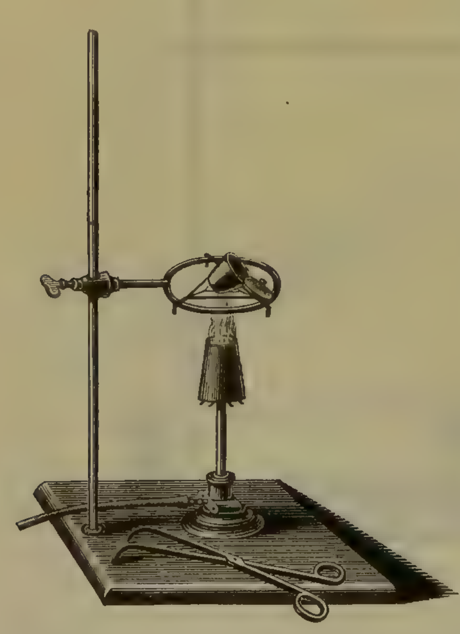


Fig. 12.

Cette méthode de dosage des éléments minéraux d'une substance organique ne peut être employée que lorsqu'il s'agit d'une détermination approximative.

Mais dans les cas où une analyse plus exacte est nécessaire, on doit avoir recours à des méthodes qui permettent de se mettre aussi complétement que possible à l'abri des inconvénients de l'incinération qui vient d'être décrite. En effet, sous l'influence d'une chaleur rouge intense et continue, certains éléments de la cendre, comme le chlore et l'acide sulfurique, sont volatilisés (l'acide sulfurique est transformé en sulfure métallique par l'ac-

tion réductrice du charbon et une partie du soufre du sulfure formé est expulsée sous forme d'acide sulfureux), et pendant l'incinération les éléments minéraux se groupent autrement et quelques-uns d'entre eux se trouvent dans la cendre dans un état autre que celui qu'ils avaient dans la substance primitive.

Dans les méthodes plus exactes, qui seront décrites avec détails dans la deuxième partie, on carbonise d'abord à une chaleur modérée la substance desséchée, puis on dépouille le charbon des sels solubles (chlorures, phosphates, sulfates alcalins, etc.) en le lessivant avec de l'eau, et on l'incinère ensuite complétement.

§ 6.

5. — LAVAGE DES PRÉCIPITÉS.

Lorsqu'un précipité doit être complétement lavé sur un filtre, il est essentiel que le filtre ne fasse pas saillie au-dessus du bord de l'entonnoir, qu'il soit par conséquent un peu plus petit que ce dernier. Sans cela, la solution à filtrer monte par capillarité sur le bord de l'entonnoir, pénètre dans le bord supérieur du filtre, où elle se concentre et duquel elle ne peut plus être enlevée par le lavage. Le lavage s'effectue à l'aide de la fiole à jet, dont la forme la plus ordinaire est représentée par la figure 13.

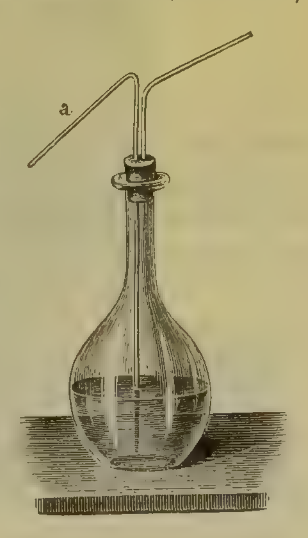


Fig. 13.

On doit continuer le lavage jusqu'à ce que l'eau s'écoule pure, c'est-à-dire jusqu'à ce qu'une goutte du liquide filtré, évaporé sur une lame de platine, se volatilise sans résidu. S'il est nécessaire de laver avec de l'alcool ou de l'éther, on procède de la même manière. L'opération est beaucoup accélérée par l'emploi de la pompe aérohydrique ou de l'appareil représenté par la figure 2.

§ 7.

6. — DIALYSE.

Lorsqu'on a affaire à des dissolutions renfermant des matières cristallisables et des substances qui ne cristallisent pas, et que l'on veut effectuer la séparation de ces corps, on se sert avec beaucoup d'avantage d'un procédé auquel on a donné le nom de *dialyse*. Ce procédé, introduit dans la science par *Graham*, repose sur la manière dont les substances dissoutes dans l'eau se comportent au contact des membranes humides (vessie, papier-parchemin, etc.). Toute une classe de corps, à laquelle appartiennent toutes les substances cristallisables, ont la propriété de traverser les membranes en

contact avec leurs dissolutions, tandis que d'autres, notamment tous les corps amorphes, comme la gomme, la dextrine, la gélatine, les substances albuminoïdes, les matières extractives amorphes, etc., sont dépourvus de cette propriété. Les premiers corps portent le nom de *cristalloïdes*, les seconds celui de *colloïdes*.

D'après cela, si l'on introduit une dissolution contenant les deux espèces de substances dans un vase, dont le fond est remplacé par un diaphragme de papier-parchemin, et si on suspend le tout dans un autre vase plus grand en partie rempli d'eau, les cristalloïdes traversent peu à peu le diaphragme et se répandent dans l'eau extérieure, tandis que les colloïdes restent. Les figures 14 et 15 représentent des appareils très-convenables pour les expériences dialytiques.

Dans la figure 14, le *dialyseur* est un vase en forme de cloche, dont l'ouverture inférieure, plus large, est fermée à l'aide d'un morceau de papier-parchemin. Dans la figure 15, il se compose d'un cercle en bois ou mieux en gutta-percha sur lequel est également fixé un diaphragme de papier-parchemin. Le papier doit d'abord être bien mouillé et ensuite tendu sur le dialyseur ; avec une ficelle on serre fortement contre la paroi extérieure du dialyseur la portion de la membrane qui dépasse le fond du vase et qui doit avoir environ 6 ou 8 centimètres de largeur. Pour que l'opération réussisse, le papier-parchemin ne doit pas présenter de fissures ; on l'essaye en versant de l'eau dans le dialyseur et en examinant si la face inférieure du diaphragme offre des places humides. Si l'on remarquait des solutions de continuité, il faudrait les boucher avec du blanc d'œuf que l'on coagulerait en plongeant la membrane dans l'eau bouillante. Lorsqu'on veut faire une opération dialytique, on verse le liquide à dialyser dans l'appareil, en ayant soin que la couche liquide ne s'élève pas à une hauteur de plus de 1 centimètre et demi, et l'on suspend le tout dans le grand vase extérieur contenant une quantité d'eau au moins quatre fois plus grande que celle de la solution à dialyser, et l'on fait en sorte que les liquides soient au même niveau dans les deux vases. La figure 14 montre comment les choses doivent être disposées lorsqu'on se sert du dialyseur en forme de cloche. Si l'on emploie le dialyseur circulaire, on le laisse simplement flotter sur l'eau, comme le montre la figure 15.

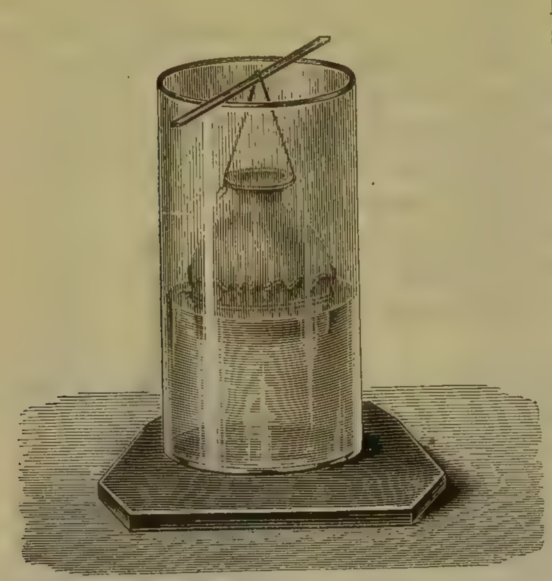


Fig. 14.

Au bout d'un temps plus ou moins long, suivant la nature du liquide à dialyser, la plus grande partie des substances cristalloïdes se trouve dans l'eau extérieure, et elle peut être extraite par évaporation de celle-ci, tandis que les substances colloïdes sont restées dans le dialyseur.

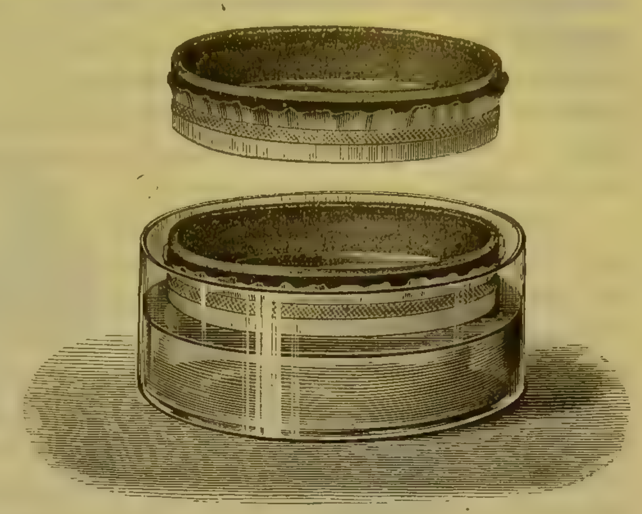


Fig. 15.

Cette méthode peut être employée avec avantage dans certains cas particuliers, comme, par exemple, pour l'extraction de la créatine du liquide musculaire. Mais lorsqu'on a affaire à des liquides très-riches en matière grasse et en albumine, la dialyse n'a lieu que très-lentement, de telle sorte qu'avec une quantité de liquide même peu considérable, l'opération exige plusieurs jours (cinq et même plus), et avant qu'elle soit terminée les corps putrescibles ont déjà commencé à s'altérer. En outre, il est incommode d'avoir à évaporer de grandes quantités d'eau pour extraire les substances dialysées. Ces différents inconvénients constituent un obstacle réel à la généralisation de la méthode.

§ 8.

7. — DÉTERMINATION DES POIDS.

La détermination du poids des combinaisons zoochimiques s'effectue soit directement à l'aide de la balance, soit par voie indirecte au moyen de liqueurs titrées.

Relativement à la théorie de la balance, à sa sensibilité, aux règles à observer pour faire une pesée, nous renverrons au *Traité d'analyse quantitative* de *Fresenius*. Tout ce qui est indiqué dans cet ouvrage s'applique également à la pesée des substances animales. L'unité de poids, qui maintenant est généralement adoptée (pour les usages scientifiques), est le gramme français.

Pour les analyses zoochimiques quantitatives, on a besoin d'une grande balance sur laquelle on puisse peser plusieurs kilogrammes; la balance ordinaire des pharmaciens est très-convenable pour cela; cependant on fabrique maintenant de grandes balances très-sensibles, spécialement destinées aux recherches physiologiques et sur lesquelles on peut peser de petits animaux. Il faut en outre avoir une balance de précision, d'une sensibilité

telle qu'avec une charge de 30 à 40 grammes elle trébuche, lorsqu'on vient à ajouter dans l'un des plateaux un poids d'un demi-milligramme environ. Lorsqu'on achète une balance de ce genre, il faut faire bien attention à la grandeur des plateaux, qui doivent permettre d'y placer commodément des capsules de porcelaine, des éprouvettes, etc.

Lorsqu'on pèse des matières animales, on doit observer certaines précautions, que les propriétés de ces matières rendent tout à fait indispensables; ces précautions sont les suivantes :

1° Il faut peser tous les liquides aussi vite que possible, parce qu'ils perdent très-rapidement de leur poids par évaporation. Cela s'applique surtout aux liquides qui, comme le sang et l'urine, possèdent primitivement une température plus élevée que celle de l'air ambiant, où ils sont exposés après leur élimination de l'organisme. Si l'on abandonne ces liquides pendant longtemps à eux-mêmes avant de les peser, ils perdent une partie de leur eau et deviennent, par suite, plus légers qu'ils ne l'étaient tout d'abord. Cette diminution de poids est d'autant plus grande que les vases sont plus plats, et que par conséquent la surface d'évaporation du liquide est plus étendue. C'est pourquoi il faut toujours avoir soin de tenir les vases bien couverts avec une plaque de verre, jusqu'au moment de la pesée.

2° On ne doit peser les résidus secs que lorsqu'ils sont complétement refroidis; mais pour les empêcher pendant leur refroidissement d'attirer l'humidité il faut avoir soin, en les retirant du bain d'air ou du bain-marie, ou de la lampe, s'ils ont été calcinés, de les placer immédiatement dans un *exsiccateur* (fig. 16), et lorsqu'on se rend vers la balance on ne doit pas porter le vase contenant le résidu directement à la main, mais dans l'exsiccateur lui-même. Les figures 16 et 17 représentent des exsiccateurs très-commodes et facilement transportables.

L'appareil, dont la figure 16 donne le dessin, est une sorte de tabatière en verre à fortes parois et munie d'un couvercle fermant hermétiquement ; on enduit de suif les parois qui se touchent à la jonction des deux pièces. Dans l'orifice du vase est adapté un anneau en laiton, sur lequel est fixé un triangle en fil de fer ou mieux en fil de platine, destiné à soutenir le creuset. Un exsiccateur à chlorure de calcium est représenté par la figure 17. Il n'a pas besoin d'une description spéciale.

3° Tout en ne perdant pas de vue la nécessité de l'exactitude des pesées, celles-ci doivent être faites aussi rapidement que possible, parce que lorsqu'on opère trop lentement, il peut en résulter une augmentation ou une diminution de poids, suivant que l'on a affaire à un résidu desséché ou à un liquide.

4° Lorsque les substances à peser sont hygroscopiques, c'est-à-dire lorsqu'elles attirent l'humidité de l'air, elles doivent être placées sur la balance dans des vases fermés, parce que sans cela elles augmenteraient de poids pendant la pesée. Le papier à filtrer étant du nombre de ces corps hygroscopiques, il est indispensable, lorsqu'on a à peser des filtres desséchés, d'empêcher ceux-ci d'attirer de nouveau l'humidité, et dans ce but

on peut se servir avec avantage de l'appareil représenté par la figure 18.

Cet appareil se compose simplement de deux petits verres de montre pouvant parfaitement se fermer l'un l'autre ; quand les verres sont posés l'un sur l'autre, on les introduit entre les branches d'une pince qui les serre fortement. Les lames de laiton qui forment la pince doivent être aussi minces que possible. Le même appareil peut évidemment servir aussi pour peser

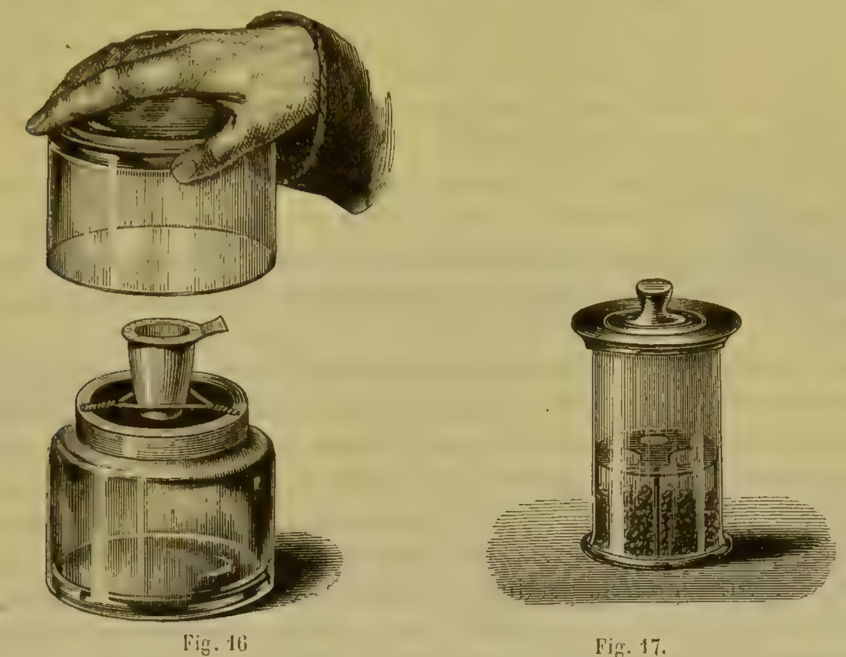


Fig. 16 Fig. 17.

d'autres substances hygroscopiques. La dessiccation de ces substances dans le bain d'air, etc., peut également s'effectuer dans cet appareil, le verre supérieur ayant été préalablement enlevé et placé sous l'inférieur. Lorsque la pesée doit être exécutée, on remet les verres en place, on les fait glisser entre les branches de la pince, on laisse refroidir dans l'exsiccateur et l'on pèse.

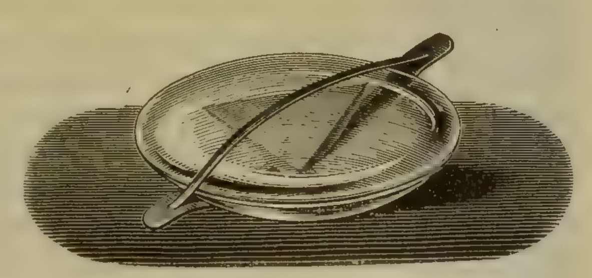


Fig. 18.

5° Jamais le corps à peser ne doit être posé directement sur les plateaux ; il faut toujours le mettre dans un vase convenable, en verre, en platine, en porcelaine, etc. Il ne faut jamais employer ni carte, ni papier, car ceux-ci, absorbant l'humidité, changent constamment de poids.

6° Enfin, il n'est pas inutile de faire observer aux commençants que dans les pesées précises il ne faut jamais saisir les poids avec les doigts pour les poser sur la balance, mais toujours les prendre à l'aide de la pince qui se trouve dans la boîte renfermant les poids.

§ 9.

8. — MESURE DES LIQUIDES.

Les méthodes *volumétriques* (*analyses par les liqueurs titrées*) sont d'une très-grande importance pour les analyses zoochimiques ; ainsi, par exemple, l'analyse quantitative de l'urine, la plus importante pour la physiologie et la pathologie, est presque entièrement exécutée par la méthode des volumes. Dans les cas où ces méthodes sont applicables, elles offrent de grands avantages, leur exécution, notamment, est extrêmement rapide et commode, de telle sorte que les personnes les moins exercées aux opérations chimiques peuvent facilement se familiariser avec ces procédés analytiques, et fréquemment chaque détermination peut être achevée en un nombre de minutes égal à celui des heures et même des jours que nécessitent les autres procédés.

Toutes les méthodes volumétriques ont pour but de déterminer le poids d'une substance contenue dans une dissolution sans l'emploi de la balance.

Pour déterminer directement le poids d'une combinaison, on est obligé, au moyen d'une série d'opérations (précipitation, chauffage au rouge, etc.), de lui donner une forme convenable et ensuite de la peser, tandis que dans les méthodes volumétriques, il suffit de déterminer la quantité du réactif qui est nécessaire pour la production complète d'une certaine réaction. Le dosage direct du chlore, par exemple, se pratique ordinairement de la manière suivante : à la solution contenant la combinaison chlorée, on ajoute une dissolution d'azotate d'argent tant qu'il se produit un précipité; lorsque celui-ci s'est complétement déposé, on le porte sur un filtre, puis on lave, on dessèche, on fait fondre et on pèse. Comme on connaît exactement la composition de ce précipité (qui est du chlorure d'argent), et que l'on sait que ce dernier renferme un équivalent de chlore et un équivalent d'argent, il est facile, avec le poids trouvé, de calculer la richesse en chlore de la solution analysée. Mais je puis aussi arriver à connaître la teneur en chlore d'une solution contenant une combinaison de ce corps, si je détermine la quantité d'azotate d'argent qui est nécessaire pour précipiter, sous forme de chlorure d'argent, tout le chlore de cette solution. Pour chaque équivalent d'azotate d'argent que j'aurai employé pour la précipitation, c'est-à-dire pour chaque quantité de 170 parties en poids du sel d'argent employé, il y aura dans la dissolution 35,5 parties en poids, c'est-à-dire un équivalent de chlore, car pour précipiter un équivalent de chlore d'une dissolution, un équivalent d'azotate d'argent est nécessaire.

Afin de pouvoir déterminer facilement et rapidement la quantité de réactif qui est nécessaire pour la production complète d'une réaction, on prépare des dissolutions dont on connaît la *richesse* en réactif dans un *volume* de liquide déterminé. Dans ce but, on *pèse* ordinairement une quantité déterminéede réactif, que l'on dissout ensuite dans un volume de liquide déter-

miné. Si, par exemple, je dissous dans de l'eau $29^{gr},063$ d'azotate d'argent fondu, et si j'étends la dissolution de manière à ce que son volume s'élève à 1000 C.C. = 1 litre, j'ai une dissolution dont chaque centimètre cube contient exactement $\frac{29^{gr},063}{1000} = 0^{gr},0290$ d'azotate d'argent. Si, maintenant, j'ai employé 10 C.C. de cette dissolution pour précipiter tout le chlore d'une dissolution renfermant une combinaison chlorée, il y a dans ces 10 C.C. $0,0290 \times 10 = 0^{gr},290$ d'azotate d'argent, et cette quantité correspond à $0^{gr},060$ de chlore, car

$$\underset{\text{1 équiv. d'azotate d'argent.}}{170} : \underset{\text{1 équiv. de chlore.}}{35,5} = 0,290 : x$$

$$x = 0,0605$$

Ces solutions de réactifs, avec une richesse déterminée, portent le nom de *liqueurs titrées*, et on nomme *titrage* l'opération qui a pour but de donner à un liquide une richesse déterminée en réactif.

Mais pour que les méthodes volumétriques fournissent des résultats exacts, il est tout à fait indispensable d'opérer le titrage des liqueurs d'épreuve avec le plus grand soin, d'être en possession de vases exactement jaugés et d'être familiarisé avec leur maniement. Dans la deuxième partie de cet ouvrage, nous donnerons, dans un appendice, la description exacte de la préparation des liqueurs d'épreuve, mais c'est ici le lieu de parler des *instruments* nécessaires pour les analyses volumétriques, et d'indiquer les règles relatives à leur emploi.

Les instruments et les vases dont on se sert pour mesurer exactement des liquides, peuvent être partagés en trois catégories :

1° Éprouvettes graduées et ballons jaugés.

2° Pipettes.

3° Burettes.

Les vases de la première espèce sont *gradués secs*, c'est-à-dire qu'ils contiennent, jusqu'au trait d'affleurement, la quantité de liquide indiquée en ce point. Parmi ces instruments nous mentionnerons les suivants :

a. *Éprouvette graduée.*

La figure 19 représente une forme très-commode de cette sorte de vase.

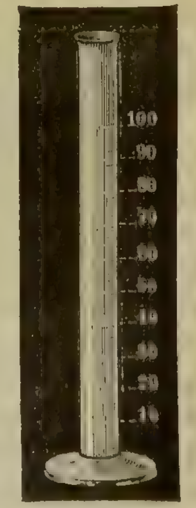


Fig. 19.

Sur une éprouvette ayant un diamètre intérieur de 2 ou 3 centimètres et munie d'un pied, sont gravés, à l'acide fluorhydrique ou à l'aide du diamant, des traits qui correspondent chacun à *un centimètre cube;* la graduation est faite de bas en haut. Le bord de l'éprouvette doit être rodé, afin qu'on puisse la fermer hermétiquement avec une lame de verre. Ces sortes d'éprouvettes sont aussi très-convenables pour mesurer exactement de grandes quantités de liquides.

b. *Ballon jaugé.*

La figure 20 représente la forme la plus convenable de cette espèce de vase; c'est un ballon à fond plat, en verre fort et bien recuit, qui, jusqu'au trait gravé sur son col, renferme un volume de liquide déterminé. On trouve dans le commerce des ballons jaugés d'une capacité de 100, 200, 250, 500 et 1000 C.C.



Fig. 20.

Lorsqu'on a à mesurer un liquide à l'aide de l'éprouvette graduée ou du ballon jaugé, et lorsque le liquide doit être *complétement* versé dans un autre vase, il ne suffit pas de vider simplement l'éprouvette ou le ballon, parce que, dans ce cas, des gouttes liquides resteraient adhérentes à la paroi interne des vases; c'est pourquoi il est nécessaire, après avoir vidé ceux-ci, de les laver avec de l'eau.

Les vases de la deuxième et de la troisième catégorie, les *pipettes* et les *burettes*, sont gradués *à l'écoulement*, et la graduation est faite de haut en bas, de telle sorte que lorsqu'on les vide ils laissent écouler un volume de liquide égal à celui qui est indiqué par les traits gravés sur l'instrument.

c. *Pipettes graduées*.

Les pipettes graduées servent pour prendre dans un vase un volume de liquide déterminé et le transporter dans un autre vase. La figure 21 représente leur forme la plus ordinaire. Pour les analyses zoochimiques, on a surtout besoin de pipettes d'une capacité de 10, 15, 25 et 50 C. C. Les bords de leurs deux orifices doivent être rodés avec soin. Les pipettes sont ordinairement graduées de manière à ce que, étant exactement remplies jusqu'au trait, elles laissent écouler sous forme d'un filet le volume de liquide indiqué, et dans ce cas on n'a pas besoin de faire tomber en soufflant dans l'instrument la dernière goutte adhérente.

Les pipettes sont très-convenables pour prendre sans beaucoup de tâtonnements et en peu d'instants un volume déterminé du liquide à essayer et le soumettre à un traitement ultérieur. Pour les remplir, on plonge l'extrémité inférieure dans le liquide et par la partie supérieure on aspire avec la bouche jusqu'à ce que le liquide soit monté un peu au-dessus du trait; on retire les lèvres et l'on pose rapidement le doigt indicateur sur l'orifice supérieur, pendant qu'on maintient la pipette entre le pouce et le médius. On appuie ensuite l'orifice inférieur de la pipette contre la paroi du vase contenant le liquide aspiré, on soulève légèrement le doigt indicateur et on laisse le niveau du liquide descendre exactement jusqu'au trait. A ce moment, on arrête l'écoulement en appliquant fortement le doigt contre l'orifice supérieur, et sans perdre de temps on laisse couler le contenu de l'instrument dans le vase destiné à le recevoir, en ayant soin d'appliquer contre la paroi de ce dernier l'orifice inférieur de la pipette, afin d'éviter une perte de liquide par projection.

d. *Burettes.*

Les burettes sont des instruments qui servent pour mesurer et faire écouler des volumes variables de liquide.

La forme la plus commode et la plus convenable pour l'analyse zoochimique par les liqueurs titrées est la burette à pince imaginée par *F. Mohr* (fig. 22). Elle consiste en un tube de verre divisé en un certain

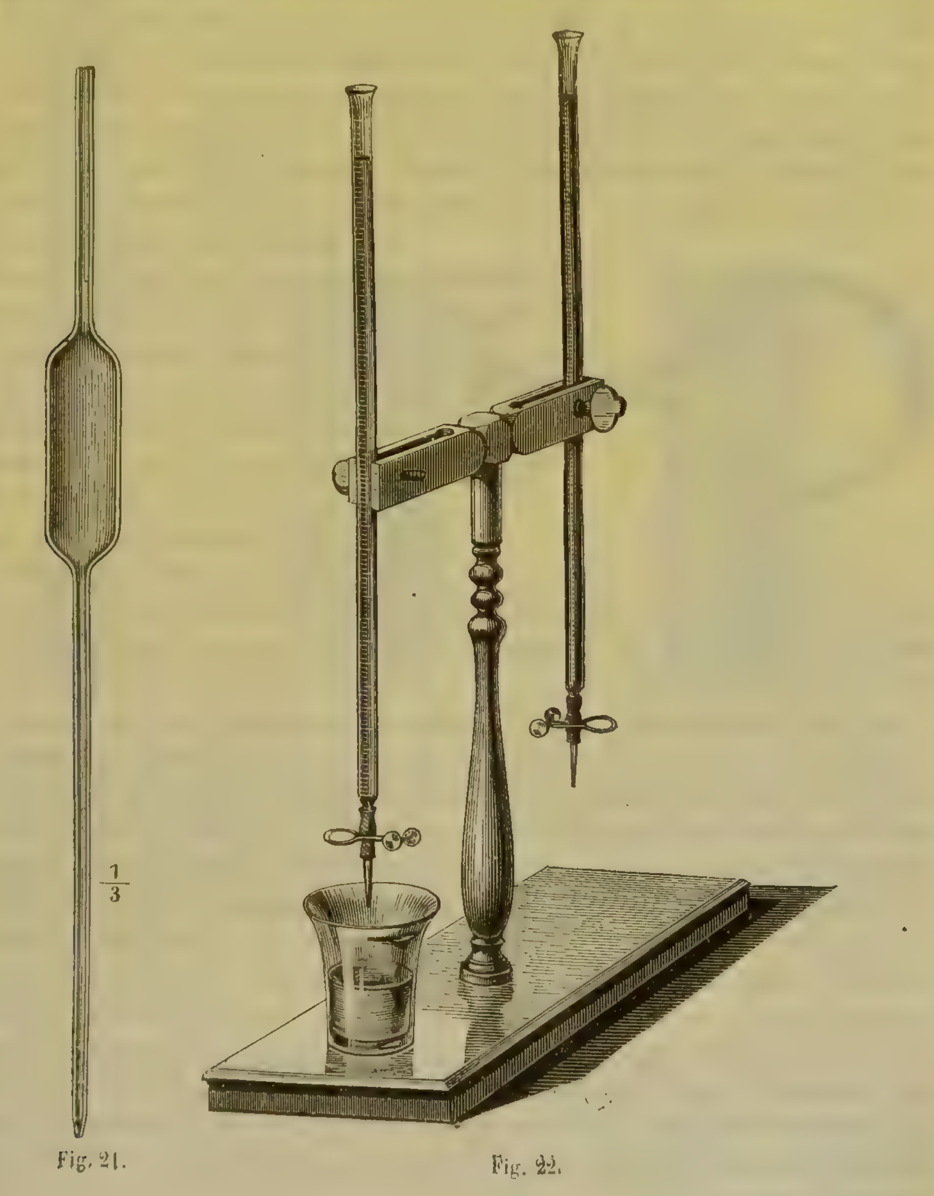


Fig. 21. Fig. 22.

nombre de centimètres cubes et un peu étiré à son extrémité inférieure. Sur cette extrémité ouverte s'adapte un tube en caoutchouc vulcanisé d'environ 5 centimètres de longueur, dans l'orifice inférieur duquel est fixé un petit tube de verre étiré en pointe inférieurement; le tube de caoutchouc est lié solidement sur les deux extrémités des tubes de verre, entre lesquels il est nécessaire de laisser un certain espace. En ce point se place la pince

(représentée en grandeur naturelle par la figure 23), qui ferme l'orifice d'écoulement de l'appareil. Cette pince, en fil de laiton écroui, s'ouvre lorsqu'on exerce une pression sur ses deux extrémités et elle se ferme d'elle-même dès que l'on cesse de presser. Afin de faciliter le remplissage de la burette, l'orifice supérieur de celle-ci doit être un peu élargi en forme d'entonnoir, comme le montre la figure 22. Lorsqu'on veut se servir de l'appareil, on fixe la burette perpendiculairement à l'aide d'un support; la pince étant fermée, on verse la liqueur d'épreuve de manière à remplir le tube un peu au-dessus du zéro, puis en pressant sur la pince on laisse couler du liquide une quantité suffisante pour que le niveau corresponde exactement au zéro. Lorsque le vase contenant le liquide à essayer a été placé au-dessous de la burette, on fait écouler la liqueur d'épreuve en exerçant une pression sur la pince; et, suivant que l'on presse plus ou moins fortement on peut, avec une grande facilité et une grande rigueur, obtenir un jet continu ou faire écouler le liquide goutte à goutte. Pendant l'écoulement on peut se rendre compte du volume de liqueur employée et en outre on a la main libre pour agiter le liquide essayé. Il est nécessaire d'être pourvu de trois ou quatre de ces burettes à 10, 15, 25 ou 50 C. C., pour les déterminations qui seront indiquées dans la partie spéciale.

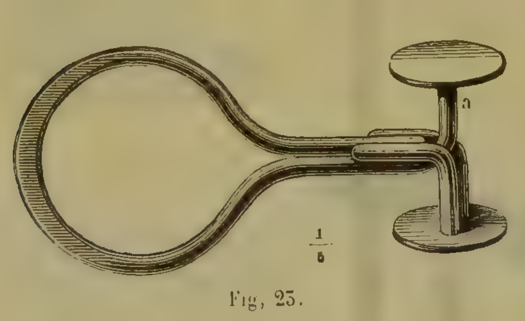


Fig. 23.

Une autre forme de burette, la burette de *Gay-Lussac*, est représentée par la figure 24. Cette forme convient dans les cas où les liquides contenus dans les burettes attaqueraient le caoutchouc. Comme le montre la figure, c'est un tube gradué en centimètres cubes, auquel est soudé un tube d'écoulement plus étroit et recourbé supérieurement en forme de bec. La solution est, comme dans l'appareil de *Mohr*, versée exactement jusqu'au trait zéro, et lorsqu'on se sert de l'instrument on l'incline assez pour que la liqueur s'écoule goutte à goutte par l'orifice du tube étroit. Pour empêcher les gouttes liquides de couler le long de ce dernier, on enduit le bord de l'orifice avec du suif, de la cire ou de la paraffine. Quand la réaction est terminée, on pose l'appareil perpendiculairement sur un pied de bois et on lit le nombre de centimètres cubes employés. A la place de la burette de *Gay-Lussac*, on se sert fréquemment dans les mêmes cas de burettes munies de robinets de verre.

La manière de faire la lecture est d'une grande importance, car c'est de son exactitude, ainsi que de la bonne préparation des liqueurs d'épreuve, que dépend la réussite de l'analyse.

Il faut avant tout faire attention à ce que la lecture ne soit pas rendue inexacte par la présence de bulles d'air à la surface du liquide; on peut attendre que les bulles disparaissent d'elles-mêmes ou bien les détruire

avec une baguette de verre, une barbe de plume, ou, si c'est nécessaire, au moyen d'une goutte d'éther.

En outre, la surface du liquide doit être parfaitement horizontale, et l'œil doit être placé dans le même plan que le niveau du liquide.

Si on fait la lecture en se tournant du côté d'une muraille bien éclairée, le niveau du liquide offre l'apparence de la figure 25. Si au contraire on place une feuille de papier blanc bien éclairée derrière la burette et tout près de celle-ci, on voit ce qui est représenté par la figure 26.

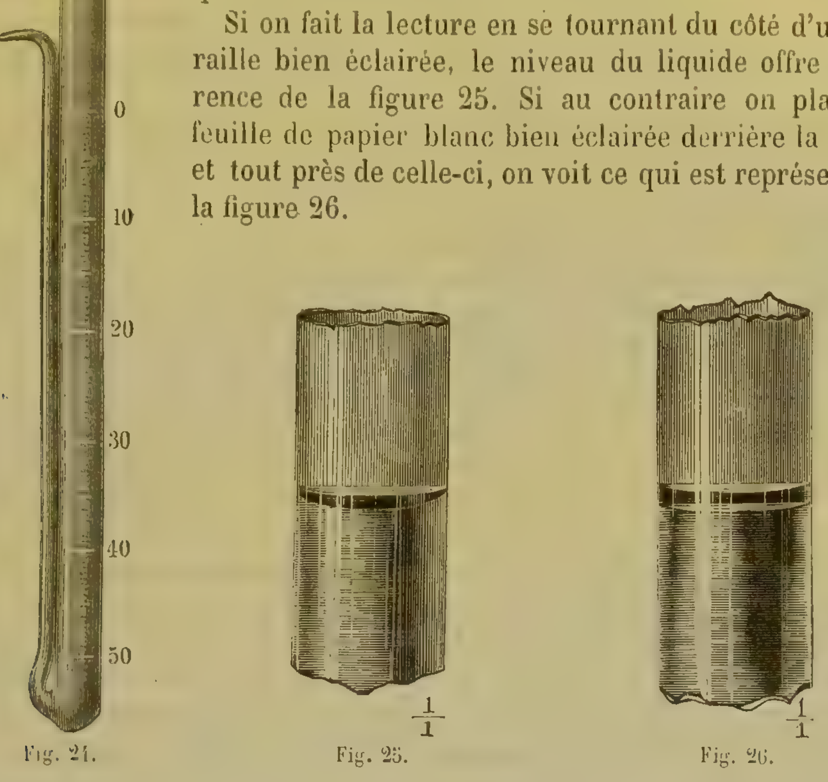


Fig. 24. Fig. 25. Fig. 26.

Dans les deux cas, on fait la lecture au-dessous du bord inférieur de la zone noire, parce que c'est celle que l'on distingue avec le plus de netteté. Pour éviter toute incertitude dans la lecture, on peut se servir du flotteur d'*Erdmann*, pour la description duquel nous renvoyons aux ouvrages de chimie analytique.

§ 10.

9. — DÉTERMINATION DU POIDS SPÉCIFIQUE.

La détermination du poids spécifique des liquides s'effectue, comme on le sait, de la manière la plus rapide à l'aide des aréomètres, et cette méthode est généralement en usage dans l'industrie et dans les cas où il s'agit de connaître approximativement la densité d'un acide, d'une lessive alcaline, d'une solution sucrée, d'un alcool, etc. Mais lorsqu'on veut obtenir un résultat scientifiquement exact, ces instruments ne peuvent pas être employés, parce qu'ils n'offrent pas une sensibilité suffisante pour indiquer de très-faibles différences de densité, et pour opérer avec quelque certitude avec les différents liquides, il serait nécessaire d'avoir pour chacun de

ceux-ci des aréomètres spéciaux, ce qui évidemment serait coûteux, incommode et quelquefois même impossible.

Pour ces raisons, on ne se sert pas généralement de cette méthode pour déterminer la densité des liquides animaux ; on emploie un procédé, il est vrai moins rapide, mais qui bien appliqué donne des résultats très-exacts et qui en outre a l'avantage d'exiger beaucoup moins de liquide que la méthode aréométrique, tout en ne nécessitant comme appareil qu'un petit flacon muni d'un bouchon de verre s'y adaptant exactement.

Ce procédé repose sur le principe suivant : le poids spécifique d'un liquide est égal au poids absolu d'un volume déterminé de ce liquide divisé par le poids absolu d'un égal volume d'eau distillée.

La détermination s'effectue comme il suit :

On choisit un flacon de verre blanc muni d'un bouchon de verre le fermant hermétiquement et d'une capacité quelconque (de 30 à 60 centimètres cubes)[1], on le nettoie avec soin, on le sèche et on le pèse vide à l'aide d'une balance bien sensible. On note le poids, on remplit le flacon avec de l'eau distillée, puis, s'il reste quelques bulles d'air, on les expulse en frappant doucement le vase sur la table et en donnant sur celui-ci quelques coups avec le doigt, on introduit vivement le bouchon, et l'on regarde si par hasard on n'a pas enfermé quelques bulles d'air, dans lequel cas il faudrait ouvrir le flacon, y verser un peu d'eau et procéder comme précédemment ; enfin, on essuie le flacon avec soin, d'abord avec un morceau de linge bien propre et ensuite avec du papier à filtrer. Cela fait, on porte le vase sur la balance et on le pèse de nouveau. Si du poids du flacon plein d'eau distillée on retranche celui du flacon vide, on obtient le poids absolu exact du volume d'eau distillée que peut contenir le flacon. On note ce poids une fois pour toutes.

Si maintenant on veut déterminer le poids spécifique d'un liquide animal, on remplit le flacon vidé et desséché (ou lavé à plusieurs reprises avec le liquide à essayer, afin d'éliminer l'eau adhérente) avec le liquide, en observant les précautions indiquées précédemment, on le ferme, on l'essuie avec soin et on le pèse ; si du poids du flacon plein de liquide on retranche celui du flacon vide, on obtient le poids absolu d'un volume de ce liquide, qui correspond exactement à la quantité d'eau distillée dont le poids a été déterminé dans l'expérience précédente. Il faut maintenant diviser ce poids absolu par le poids déjà connu de l'eau distillée, et l'on obtient comme quotient le poids spécifique du liquide.

Un exemple fera comprendre cette manière de procéder :

Poids du flacon vide : 15gr,235
Poids du flacon plein d'eau distillée : 46gr,327
46gr,327 — 15gr,235 = 31gr,092 eau distillée.
Poids du flacon plein de *lait* : 47gr,226
47gr,226 — 15gr,235 (flacon) = 31gr,991 lait

[1] On rencontre dans le commerce des flacons de ce genre, qui d'après l'indication qu'ils portent doivent contenir exactement 25 ou 50 grammes, ce qui simplifierait beaucoup le calcul, s'il en était réellement ainsi. Mais on ne peut jamais s'en rapporter à cette indication, et l'on doit toujours les contrôler avec soin.

On a maintenant la proportion suivante :

$$31,092 : 31.991 = 1 \text{ (poids spécifique de l'eau)} : x$$
$$x = \frac{31,991 \times 1}{31,092} = 1,0289.$$

Le poids spécifique de ce lait serait par conséquent 1,0289, celui de l'eau distillée étant 1.

A la place d'un flacon ordinaire, il est préférable d'employer, pour déterminer la densité des liquides, l'appareil désigné sous le nom de *pycnomètre* (flacon à densité). Le pycnomètre est un petit matras hémisphérique ou sphérique avec un orifice étroit, qui est fermé au moyen d'un bouchon de verre creux exactement rodé sur cet orifice et terminé par un tube capillaire.

Les pycnomètres sont très-légers, ils pèsent de 4 à 6 grammes, ils renferment une quantité de liquide proportionnellement assez grande, de 20 à 50 grammes, et avec ces appareils on n'a pas à craindre de laisser des bulles d'air dans le liquide, ni de voir le vase se briser sous l'influence d'un échauffement accidentel, parce qu'une partie du contenu peut s'échapper par le tube capillaire.

Pour se servir du pycnomètre, on le remplit avec un petit entonnoir, on met le bouchon en place avec précaution, et, en appuyant sur celui-ci, le liquide en excès et l'air sortent par le petit tube. On essuie bien l'appareil pendant que l'on ferme l'orifice libre avec le doigt, et on le porte sur la balance.

La figure 27 représente un pycnomètre sur une échelle un peu réduite.

Au lieu du pycnomètre, on se sert aussi de ballons de verre à col étroit qui portent dans cette partie un trait au diamant, ou dont l'ouverture peut être exactement fermée au moyen d'un disque de verre dépoli.

Comme on l'a dit à propos du flacon décrit précédemment, on détermine le poids du pycnomètre une fois pour toutes ; il est cependant convenable, de le peser de temps en temps, afin de savoir si par hasard son poids n'a pas changé par suite de l'usure due au frottement, de la séparation de petits fragments de verre sous l'influence du choc, etc.

Comme tous les corps, les liquides surtout, se dilatent sous l'influence de la chaleur, il faut, lors de la détermination d'un poids spécifique, tenir compte dans les pesées de la température de l'air ambiant, et lorsqu'il importe d'obtenir un résultat absolument exact, on doit toujours, la réduction nécessaire étant effectuée, indiquer la température à laquelle le poids spécifique de l'eau a été admis = 1.

Dans certains cas, il est intéressant pour le médecin de déterminer pendant longtemps et chaque jour le poids spécifique de l'*urine*. Ici il ne s'agit pas ordinairement d'arriver à une exactitude absolue, il est seulement nécessaire de savoir s'il se produit une augmentation ou une diminution notable dans la densité du liquide. Dans ces cas, on peut se servir des *uromètres*, à cause de leur commodité et de la rapidité avec laquelle ils per-

mettent d'arriver au but. Ce sont des *aréomètres* modifiés, dans leurs dimensions notamment, pour la détermination de la densité de quantités d'urine même assez petites. On fait maintenant des uromètres qui sont munis d'un petit thermomètre, sur lequel la température normale, pour laquelle l'appareil est construit, est indiquée par un trait rouge. La figure 28 représente un uromètre de ce genre.

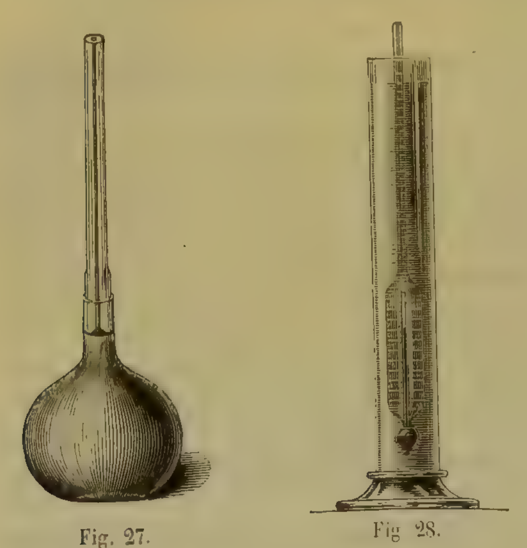


Fig. 27. Fig 28.

Les échelles de ces uromètres comprennent ordinairement les densités de 1,000 à 1,040, le poids spécifique de l'eau étant admis = 1 à + 4° c., c'est-à-dire à son maximum de densité. Par conséquent, si une urine marque à l'uromètre un poids spécifique de 1,020, cela veut dire qu'un centimètre cube, un litre, etc., de cette urine pèsent 0gr,020, 2gr,000, etc., de plus que les mêmes volumes d'eau distillée. On peut se procurer ces uromètres à peu de frais et dans de bonnes conditions chez tous les fabricants d'instruments de précision. Nous recommandons spécialement ceux de *Niemann*, d'Alfeld (Hanovre).

On a beaucoup plus rarement, dans les analyses zoochimiques, à déterminer le poids spécifique de corps solides ; cependant on désire quelquefois effectuer cette opération sur les calculs biliaires, les calculs de la vessie et d'autres concrétions, sur les os, etc. On procède alors par la méthode de la *balance hydrostatique*, ou d'une manière analogue à celle qui est employée pour les liquides.

Mais on ne devra se servir que rarement de la balance hydrostatique pour la détermination de la densité des matières animales ; cet appareil, ainsi que la méthode elle-même, sont du reste exactement décrits dans tous les traités de physique, auxquels nous renvoyons le lecteur.

La méthode suivante est plus commode :

On prend un petit flacon muni d'un bouchon de verre rodé avec soin sur son col, on en fait la tare, et l'on détermine, exactement comme on l'a dit à propos du poids spécifique des liquides, combien d'eau il contient à une certaine température. On pèse ensuite dans l'air sur une balance ordinaire le corps dont on veut déterminer le poids spécifique, et qui doit être réduit en petits fragments ou en poudre, puis on l'introduit dans le petit flacon, on remplit celui-ci avec de l'eau distillée, et l'on détermine le poids de son contenu. Le corps a fait sortir du flacon une quantité d'eau égale à son volume. Le poids du flacon avec l'eau et le corps sera, par conséquent, plus petit que le poids du flacon avec l'eau plus le poids du corps

pesé dans l'air. Si donc on retranche celui-là de celui-ci, on obtient comme différence le poids d'un volume d'eau correspondant à la substance, et l'on effectue le calcul d'après la formule indiquée précédemment.

Soit a le poids de l'eau déplacée, b celui du corps pesé dans l'air et x le poids spécifique cherché. Nous aurons :

$$x = \frac{1b}{a} = \frac{b}{a}.$$

Si le corps est soluble dans l'eau, il faut choisir un autre liquide, dont le poids spécifique est connu d'avance.

Toutes les fois que l'on détermine la densité d'un corps solide, il faut bien faire attention à ce qu'aucune bulle d'air ne reste adhérente au corps plongé dans le liquide. Lorsqu'il y a des bulles, on cherche à les détruire au moyen d'un fil de platine, ou bien on attend qu'elles aient disparu d'elles-mêmes.

Lorsqu'il s'agit de déterminations exactes, il est aussi nécessaire d'effectuer les corrections relatives à la température.

§ 11.

MÉTHODES OPTIQUES.

Deux appareils, le *spectroscope* et le *polarimètre*, offrent une importance particulière pour les analyses zoochimiques, le premier pour les analyses qualitatives, le second pour les analyses quantitatives.

Le spectroscope sert non-seulement pour reconnaître les métaux contenus dans les cendres des substances animales, par conséquent pour l'analyse spectrale ordinaire, mais encore il permet de découvrir avec une grande précision et une grande certitude des matières colorantes animales, celles du sang notamment, et même les altérations qu'éprouvent ces matières sous l'influence de certains gaz ; le polarimètre nous donne le moyen de déterminer exactement, à l'aide d'une simple observation optique, et par suite très-rapidement, la quantité de sucre ou d'albumine contenue dans l'urine et d'autres liquides animaux.

Ces deux méthodes exigent donc une description spéciale, mais courte.

§ 12.

10. — DU SPECTROSCOPE ET DE SON EMPLOI.

Le spectroscope sert, comme on le sait, pour observer les spectres des flammes éclairantes, et il est en même temps un moyen extrêmement sensible pour reconnaître un grand nombre d'éléments, certains métaux notamment. Si l'on fait passer à travers un prisme fortement réfringent la lumière rayonnée par une flamme éclairante, elle est décomposée, d'après les lois de

la dispersion, en rayons lumineux diversement colorés. Si la flamme éclairante contient tous les rayons possibles, ou en d'autres termes, si c'est de la lumière blanche, la lumière qui a traversé le prisme donne un spectre continu. Si au contraire la lumière émise par la flamme éclairante ne renferme que certains rayons, le spectre est discontinu, c'est-à-dire qu'elle ne donne qu'un certain nombre de raies colorées brillantes.

Les flammes que nous employons ordinairement pour l'éclairage, celles du gaz, du pétrole, de l'huile, donnent un spectre continu, tandis que la flamme non éclairante de la lampe à gaz de *Bunsen*, ou la flamme de l'hydrogène, rendues éclairantes par l'introduction de vapeurs métalliques, fournissent un spectre discontinu, c'est-à-dire des raies brillantes sur un fond noir. Ainsi la flamme du sodium donne une seule raie colorée en jaune intense, celle du thallium une raie unique verte et très-éclatante, celle du potassium une raie rouge et une raie bleue, celle du lithium une raie rouge intense et une raie jaune très-faible, celle du baryum plusieurs raies vertes, jaunes et orange. Non-seulement ces lignes se montrent toujours exactement les mêmes avec certains métaux, mais encore elles ont une *position* invariable, que l'on peut mesurer et déterminer une fois pour toutes en prenant pour point de repère celles des raies de *Frauenhofer*. En soumettant à l'analyse spectrale des mélanges de différentes combinaisons métalliques, on peut, d'après cela, reconnaître en même temps et avec une certitude complète, les métaux renfermés dans ces mélanges, parce que les raies caractéristiques apparaissent les unes à côté des autres avec une pureté parfaite.

Le spectroscope se compose essentiellement des parties suivantes :

1° Un tube, dont une des extrémités, celle qui est tournée du côté de la source lumineuse, est fermée au moyen d'une plaque métallique, dans laquelle est pratiquée une fente verticale destinée à laisser pénétrer la lumière dans le tube. A l'autre extrémité, celle qui regarde le prisme, se trouve une lentille achromatique, qui a pour effet de rendre parallèles les rayons lumineux.

2° Un prisme très-fortement réfringent, par lequel le rayon lumineux est réfracté et décomposé en son spectre.

3° Une lunette astronomique (lunette d'observation) d'un grossissement de six fois environ, dont l'objectif a sur une des faces du prisme une inclinaison telle que l'observateur aperçoive *grossi* le spectre qui pénètre dans cette lunette.

4° Un dispositif qui permette de *déterminer la position* des raies spectrales.

La figure 29 représente un spectroscope très-employé dans les laboratoires, c'est le petit spectroscope de *Steinheil*.

Au centre de la plaque circulaire P est fixé le prisme *p*. B est la lunette d'observation, A une lunette dont l'oculaire est enlevé en *s* et remplacé par une plaque munie d'une fente verticale. Par cette fente pénètrent les rayons de la flamme, qui est produite en arrière au moyen d'une lampe à gaz de *Bunsen;* dans la partie non éclairante de cette flamme on introduit sur l'an-

neau d'un fil de platine les substances dont on veut examiner les spectres. Le tube C porte sur une lame de verre une échelle en millimètres; cette lame est couverte d'une feuille d'étain, de manière à ne laisser de transparence que sur la bande étroite qui contient les traits de division et les numéros d'ordre. L'échelle est éclairée au moyen d'une lampe ou d'une bougie qu'on place immédiatement à côté. Les axes des tubes B et C aboutissent au centre d'une des faces du prisme et sont également inclinés sur elle, l'axe du tube A passe par le milieu de l'autre face. Il résulte de cette disposition que le spectre produit par la réfraction des rayons de la flamme colorée, qui ont traversé le tube A, se forme au même point que l'image de l'échelle en D, produite par la réflexion totale, de sorte que la position et la distance

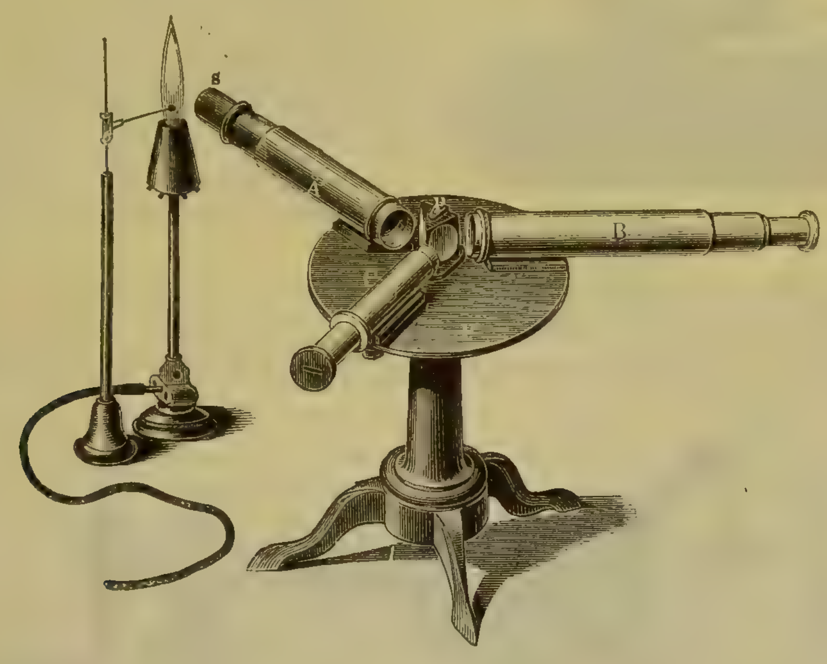


Fig. 29.

relative des raies spectrales peuvent être immédiatement fixées à l'aide de l'échelle.

La figure 29 représente également la lampe à gaz de *Bunsen* en usage pour ces expériences, ainsi que le support pour les substances à introduire dans la flamme.

Lorsque le spectroscope doit être employé pour reconnaître l'hémoglobine, l'hématine et les matières colorantes analogues, ainsi que les changements que ces substances éprouvent dans différentes circonstances, ce ne sont pas des flammes colorées et leurs raies spectrales qu'il faut produire, mais il s'agit de constater quelles modifications éprouve un spectre *continu* qui est fourni par une flamme éclairante (celle d'une lampe à pétrole est la plus convenable), lorsque entre cette flamme et la fente du tube A on place une couche pas trop épaisse d'une solution de la matière colorante con-

tenue dans un vase à parois de verre planes et parallèles. Si l'on fait passer à travers une pareille solution la lumière rayonnée par la flamme éclairante, on n'observe pas un spectre continu, mais dans certaines parties de celui-ci des raies obscures (*raies ou bandes d'absorption*), produites par l'absorption de lumière qui a lieu dans la solution de la substance à essayer.

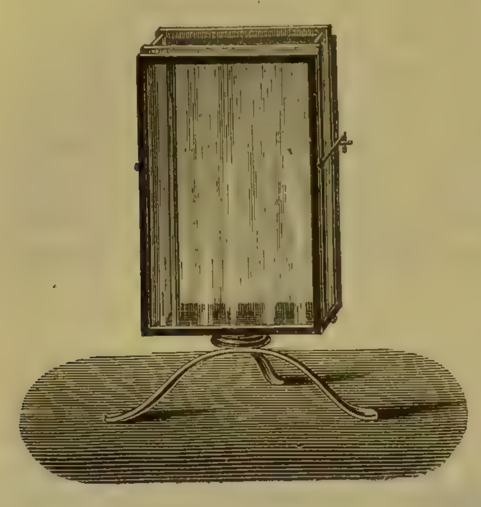


Fig. 30.

Cette absorption de lumière n'a pas la même intensité dans les différentes parties du spectre, et les raies obscures qui en résultent sont caractérisées pour chaque substance par leur nombre, leur largeur, leur délimitation et l'invariabilité de leur position.

La figure 30 représente une forme très-convenable pour le vase destiné à contenir les solutions à essayer; cette forme a été indiquée par *Hoppe-Seyler*.

Les parois en verre de cette petite cuve (l'*hématinomètre*) sont planes et parallèles, et elles sont distantes de 1 centimètre environ. Lorsqu'on veut s'en servir, on remplit l'appareil avec une solution de la matière colorante

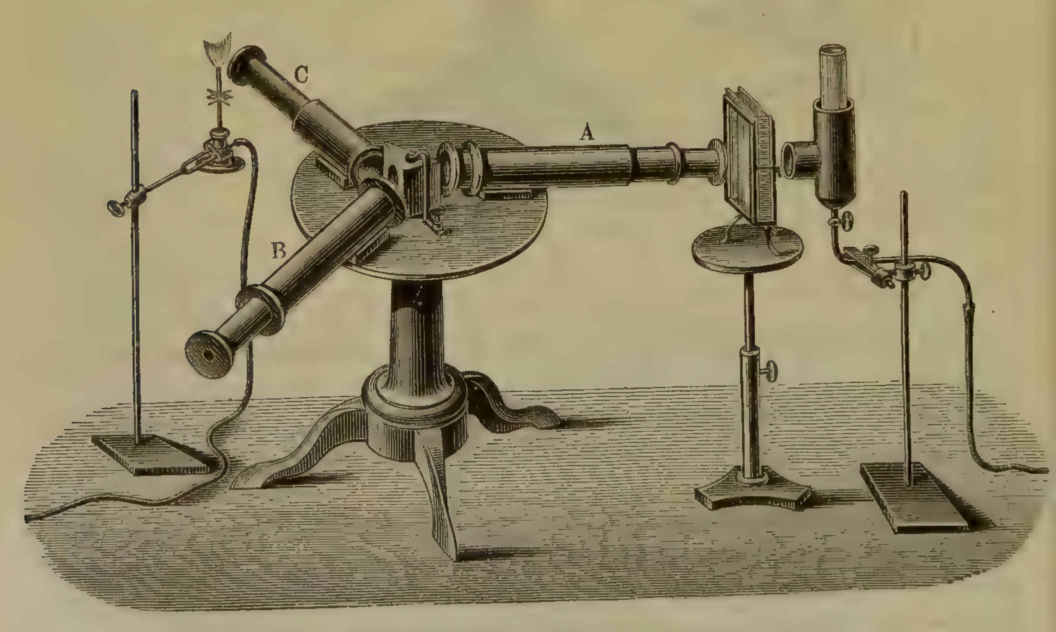


Fig. 31

aussi concentrée que possible et on le place tout près de la fente du tube A (fig. 31), de manière à ce que les rayons de la source lumineuse (une lampe à pétrole), qui se trouve derrière l'hématinomètre, traversent per-

pendiculairement la couche liquide, avant de pénétrer dans la fente et dans le spectroscope. Le tube C qui porte l'échelle en millimètres est aussi dans ce cas éclairé à l'aide d'une lampe, afin que l'échelle puisse être vue dans le spectroscope. La figure 51 montre la disposition de tout l'appareil.

Lorsque la solution de la matière colorante est concentrée, une grande partie du spectre paraît obscure, mais dans ce cas également la lumière n'est pas absorbée avec la même intensité dans les différentes parties du spectre. Si l'on étend la solution avec de l'eau, des parties du spectre deviennent de plus en plus claires, mais avec certaines matières colorantes, même lorsque les liqueurs sont très-étendues, il reste les *raies* ou *bandes d'absorption* caractéristiques, dont la position et la largeur peuvent facilement être exactement déterminées au moyen de l'échelle et par comparaison avec les raies de *Frauenhofer* du spectre solaire. Sous l'influence de certains agents chimiques ces raies d'absorption éprouvent des modifications qui quelquefois sont aussi très-caractéristiques.

Relativement à l'emploi du spectroscope dans les cas particuliers, nous renvoyons à la partie spéciale.

§ 15.

11. — DU POLARIMÈTRE ET DE SON EMPLOI.

Nous devons supposer que le lecteur connaît la théorie de la polarisation circulaire, qui appartient exclusivement à la physique (à l'optique), et dans tous les cas nous renvoyons aux ouvrages qui traitent de cette dernière science. Il suffit de rappeler ici que certaines substances organiques en dissolution ont la propriété de dévier le plan de polarisation de la lumière soit à *droite*, soit à *gauche*. Dans le premier cas, on nomme les substances *dextrogyres*, dans le second *lævogyres*, et les matières qui n'exercent aucune action sur la lumière polarisée sont dites inactives au point de vue optique. Ce sont surtout les matières organiques d'un poids moléculaire élevé (comme par exemple les huiles essentielles, les corps albuminoïdes, les sucres, les gommes, etc.), qui produisent la déviation du plan de polarisation de la lumière, et leur *pouvoir rotatoire spécifique*, déterminé dans les mêmes conditions, est une grandeur invariable, et par cela même il constitue une propriété sur laquelle on se base pour la caractérisation de ces substances. Enfin, on a constaté que le pouvoir rotatoire d'une solution de substances actives au point de vue optique est précisément proportionnel à la richesse de la solution en ces substances, de telle sorte que nous avons, dans la détermination du pouvoir rotatoire des solutions de ce genre, un moyen très-commode pour arriver à connaître la teneur de celles-ci en substances actives.

Parmi les appareils en usage pour déterminer le pouvoir rotatoire des corps, nous mentionnerons celui de *Mitscherlich* et celui de *Ventzke et Soleil*. L'appareil de *Mitscherlich*, représenté par la figure 52, est le plus

simple et le moins cher, mais il est un peu moins exact que l'autre.

Sur un support en bois sont disposés en *a* et en *b* deux prismes de *Nicol*, dont l'un, *b*, se trouve dans une enveloppe métallique et peut être fixé solidement dans une position quelconque. Devant lui, dans la même enveloppe, est une double plaque combinée formée de deux quartz, l'un dextrogyre et l'autre lévogyre. Le prisme de *Nicol a* (le prisme oculaire) est placé au centre d'un cercle gradué *c* et on peut le faire tourner au moyen de la manivelle *d*. L'aiguille *e*, qu'il est bon de munir d'un vernier, se meut avec le prisme de *Nicol*, et sert pour déterminer exactement l'angle de rotation, c'est-à-dire la déviation du plan de polarisation.

Lorsqu'on veut se servir de l'appareil, on dirige l'axe de celui-ci vers la flamme blanche d'une lampe à pétrole placée tout près de *b;* afin d'empêcher toute autre lumière que celle de la lampe de pénétrer dans l'appa-

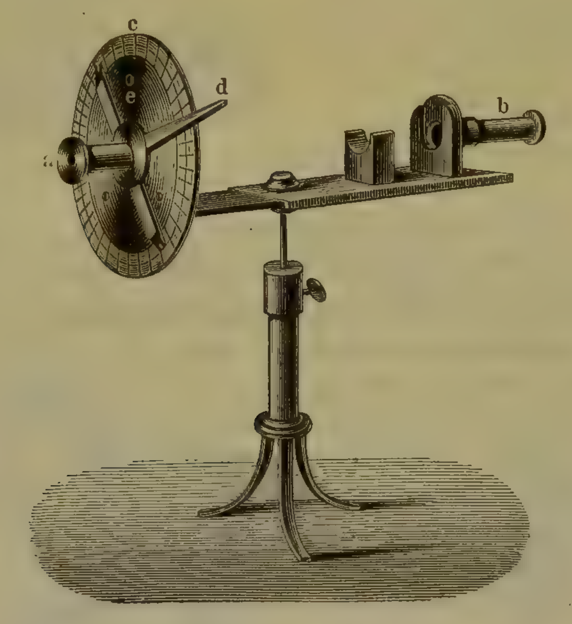


Fig. 52.

reil, la flamme doit être entourée d'un cylindre noirci qui ne laisse arriver la lumière dans le polarimètre que par un ajutage latéral.

On dispose maintenant le prisme oculaire de manière à ce que l'aiguille soit exactement sur 0° et l'on regarde la flamme. Si les deux moitiés du champ visuel offrent la même teinte de passage (violet rougeâtre), les prismes sont bien placés. Mais si la coloration n'est pas la même dans les deux moitiés, on fait mouvoir de droite et de gauche le prisme de *Nicol b*, jusqu'à ce qu'on ait la même coloration dans toute l'étendue du champ visuel, et à l'aide d'une vis qui se trouve en *f* on le fixe solidement.

Les solutions à essayer sont versées dans des tubes dont les deux orifices sont fermés au moyen de plaques de verre fixées dans une garniture métallique. Les tubes eux-mêmes sont en verre ou bien en laiton verni in-

térieurement. Pour effectuer le remplissage, on dévisse une des plaques de verre, par l'orifice ouvert on verse le liquide jusqu'à ce qu'il déborde et l'on revisse la plaque, mais en faisant bien attention à ce qu'il ne reste pas de bulles d'air dans le tube. Un tube ayant la forme de celui qui est représenté par la figure 33 est beaucoup plus commode.

Les deux extrémités du tube *ab* sont également fermées par des plaques de verre fixées au moyen d'une garniture à vis, mais pour remplir le tube placé horizontalement on verse le liquide par l'ajutage *c*. Dans les tubes de ce genre on ne dévisse les plaques de verre qu'après l'expérience, afin de les nettoyer. Lorsque les tubes sont en verre, ils doivent être placés dans une enveloppe de bois ou de laiton pour empêcher l'accès de la lumière extérieure. Les appareils sont généralement munis de tubes de 1/2, de 1 et de 2 décimètres de longueur.

Pour faire un essai, on place le tube plein de liquide entre les deux prismes de *Nicol* et l'on observe de nouveau la flamme. Si les deux moitiés du champ visuel présentent encore dans toute leur étendue la teinte de passage, cela indique que le corps dissous est inactif; mais si la solution est active, les deux moitiés du champ visuel n'offrent pas la même coloration. Dans ce cas, on cherche en tournant avec précaution le prisme oculaire, à rétablir la teinte de passage; si on y arrive en tournant à droite, la substance est *dextrogyre;* si au contraire il faut tourner à gauche, elle est *lævogyre*. Dans les deux cas, lorsqu'on a obtenu la teinte de passage, on lit sur le cercle gradué les degrés et les minutes qui correspondent à l'angle de rotation. Afin d'être bien sûr d'obtenir un résultat exact, il est convenable de dépasser d'abord un peu la teinte de passage, puis de la rétablir avec beaucoup de précaution.



Fig. 33.

Relativement au *saccharimètre* de *Ventzke-Soleil*, qui est plus exact, mais beaucoup plus compliqué, nous renvoyons aux traités de physique et à l'instruction qui accompagne l'instrument. En principe, l'appareil est le même que celui de *Mitscherlich*, il est seulement complété par le *compensateur*, sur la monture duquel est également marquée une graduation. Le saccharimètre de *Ventzke-Soleil* coûte de 260 à 300 francs, tandis qu'on peut se procurer un polarimètre de *Mitscherlich*, comme celui qui a été décrit précédemment, pour 100 ou 110 francs environ.

Pour les deux appareils il est indispensable que les dissolutions soient claires, parfaitement transparentes et aussi incolores que possible. Une coloration jaune foncé suffit pour nuire à l'exactitude de l'observation. Les liquides fortement colorés doivent être décolorés avant d'être soumis à l'essai.

Nous renverrons à ce sujet et relativement aux applications particulières de l'appareil à la deuxième partie de cet ouvrage. Mais c'est ici le lieu de parler du principe de la détermination de la rotation spécifique, parce qu'elle peut dans certaines circonstances venir puissamment en aide aux recherches zoochimiques.

On est convenu de nommer rotation spécifique ou pouvoir rotatoire spécifique, la rotation qui serait produite, avec la lumière jaune, par 1 gramme de substance dissous dans 1 centimètre cube de liquide, le tube ayant une longueur de 1 décimètre. Pour déterminer la rotation spécifique d'un corps actif, il est naturellement tout à fait indispensable qu'il n'y ait que ce corps dans la dissolution. L'opération se pratique de la manière suivante :

On dissout d'abord une quantité de la substance exactement pesée dans un volume déterminé de liquide exprimé en centimètres cubes; la solution doit être concentrée; on verse celle-ci dans le tube d'observation qui a une longueur déterminée et on détermine par l'expérience le pouvoir rotatoire, en tenant compte de la température. Si l'on représente par p le poids de la substance active contenue dans 1 C. C. de liquide, par a la rotation observée, par l la longueur du tube d'observation, et par S la rotation spécifique pour la lumière jaune, on a :

$$S = \frac{a}{pl}.$$

CHAPITRE II

DES RÉACTIFS

§ 14.

Les réactifs en usage pour les recherches zoochimiques sont essentiellement les mêmes que ceux qui sont nécessaires pour l'analyse inorganique ; ce sont tous ceux qui ne doivent jamais manquer dans un laboratoire bien monté. Comme nous devons supposer que les chimistes connaissent la préparation, les propriétés et le mode d'emploi de ces réactifs, et comme, en outre, ce chapitre est traité d'une manière complète dans l'*Analyse qualitative de Fresenius*, nous renverrons le lecteur à cet ouvrage, et nous ne nous occuperons ici que de l'usage des réactifs, c'est-à-dire des cas où ces derniers sont l'objet d'une application spéciale à l'analyse zoochimique. Nous indiquerons en outre, pour les plus importants, la manière dont on doit essayer leur pureté.

Dans ce but, nous divisons les réactifs en : *a*, substances indifférentes; *b*, acides; *c*, bases; *d*, sels.

a. — **Substances indifférentes.**

1. — EAU.

L'eau, dont on se sert généralement dans les recherches chimiques, est, comme on le sait, l'eau distillée. Elle peut, au besoin, être remplacée par de l'eau de pluie. Mais lorsqu'il s'agit de la détermination qualitative ou quantitative de certaines substances, on ne doit jamais se servir d'eau de puits.

Dans l'analyse zoochimique, l'eau est surtout employée comme *dissolvant;* certaines substances, comme l'urée, la glucose, le sucre de lait, la taurine, etc., sont solubles dans l'eau froide et dans l'eau bouillante ; d'autres, comme la modification soluble de l'albumine, ne se dissolvent que dans l'eau froide; d'autres enfin, comme les urates, la gélatine, ne sont solubles que dans l'eau bouillante.

Mais, dans quelques cas peu fréquents, l'eau peut aussi servir pour *précipiter* d'autres corps; ainsi, par exemple, pour précipiter les graisses et les acides gras solubles dans l'alcool, les acides résineux de la bile, etc.

Essai. Elle doit être incolore, inodore et insipide. Chauffée sur une lame de platine, elle doit se volatiliser sans résidu. Elle ne doit pas prendre une couleur foncée avec le sulfure d'ammonium, ni être troublée par l'oxalate d'ammoniaque, le chlorure de baryum et l'azotate d'argent.

2. — ALCOOL.

On emploie, dans les recherches zoochimiques :

1° De l'alcool absolu, d'un poids spécifique de 0,792;

2° De l'alcool hydraté, mais concentré, d'un poids spécifique de 0,83, le *spiritus vini rectificatissimus* des pharmaciens; celui-ci peut être, suivant les besoins, plus ou moins étendu avec de l'eau.

Dans l'analyse zoochimique, l'alcool sert comme *dissolvant :* pour l'urée, les pigments biliaires, les acides biliaires, la glucose; lorsqu'il est très-fortement étendu, on l'emploie aussi pour dissoudre le sucre de lait, l'allantoïne, l'acide lactique et d'autres substances; la plupart des acides gras, la chlolestérine, etc., se dissolvent dans l'*alcool bouillant,* et se précipitent par le refroidissement entièrement ou partiellement.

On l'emploie pour *précipiter* les modifications solubles des corps albuminoïdes, le mucus, etc.

Essai. Il doit se volatiliser complétement lorsqu'on le chauffe, ne laisser aucune odeur empyreumatique quand on le frotte entre les mains, et ne pas altérer la couleur du papier de tournesol ou de curcuma. Quand on l'allume, il doit brûler avec une flamme faiblement bleuâtre. L'*alcool absolu* ne doit pas bleuir le sulfate de cuivre déshydraté.

3. — ÉTHER.

Dans la plupart des cas, l'éther officinal est suffisant. Il sert notamment comme *dissolvant* pour les graisses; certains pigments biliaires sont précipités par ce liquide. Il doit avoir une réaction neutre, et, versé sur un verre de montre, il doit se volatiliser rapidement et complétement à la température ordinaire.

4 ET 5. — CHLOROFORME ET SULFURE DE CARBONE.

Ces réactifs servent comme dissolvants pour certains pigments biliaires. Le chloroforme pur a un poids spécifique de 1,48, il est limpide comme de l'eau, il a une réaction neutre et il est complétement volatil. L'azotate d'argent ne doit pas troubler le chloroforme.

Le sulfure de carbone pur est incolore, limpide, facilement et complétement volatil et il ne doit pas noircir le carbonate de plomb.

b. — Acides et halogènes.

6. — ACIDE CHLORHYDRIQUE.

Il suffit d'avoir un acide chlorhydrique concentré d'un poids spécifique de 1,12, que l'on peut étendre plus ou moins avec de l'eau, suivant les besoins.

Il sert comme dissolvant pour les modifications insolubles des corps albuminoïdes, pour les éléments de la cendre des substances organiques, etc., et pour précipiter l'acide hippurique, l'acide urique, les sels à acide gras (savons), qui sont décomposés par le réactif, les modifications solubles des corps albuminoïdes; on l'emploie aussi pour reconnaître l'ammoniaque, etc.

Essai. Il doit être incolore et se volatiliser sans résidu quand on le chauffe.

Il ne doit pas bleuir l'empois d'amidon additionné d'iodure de potassium (chlore libre), ni décolorer l'iodure d'amidon (acide sulfureux) ; il ne doit pas être troublé par le chlorure de baryum (acide sulfurique), ni être coloré en jaune par l'hydrogène sulfuré (arsenic), et, après avoir été préalablement neutralisé, il ne doit pas être coloré en noir ou précipité par le sulfure d'ammonium (fer).

7. — ACIDE AZOTIQUE.

Il faut avoir à sa disposition de l'acide azotique pur concentré et étendu.

Il sert pour la préparation de l'urée, pour la recherche des pigments biliaires, pour reconnaître l'acide urique, pour l'incinération et pour précipiter l'albumine, la caséine, l'acide urique, etc.

Essai. L'acide azotique pur est incolore; évaporé sur une lame de platine, il ne laisse pas de résidu et, lorsqu'il a été étendu avec une quantité d'eau suffisante, il n'est précipité ni par l'azotate d'argent, ni par le chlorure de baryum.

8. — ACIDE SULFURIQUE.

On se sert de l'acide sulfurique pur concentré et étendu.

On l'emploie pour décomposer les sels des acides volatils, pour reconnaître le sucre et la bile, pour précipiter différentes substances, etc. L'acide sulfurique précipite à peu près les mêmes substances que les acides azotique et chlorhydrique.

Essai. L'acide sulfurique pur est incolore ; chauffé dans un vase de platine, il se volatilise sans résidu ; il se mêle avec l'eau et l'alcool sans que le mélange se trouble et il ne bleuit pas l'empois d'amidon additionné d'iodure de potassium (acide hypoazotique). On reconnaît s'il renferme de l'arsenic au moyen de l'appareil de *Marsh ;* la présence du plomb (qui est très-fréquente) est très-facilement décelée par le trouble qui se produit lorsqu'on mélange l'acide avec de l'eau ou lorsqu'on verse un peu d'acide chlorhydrique sur l'acide contenu dans un tube d'essai.

9. — ACIDE ACÉTIQUE.

C'est un des acides les plus employés dans l'analyse zoochimique. Dans la plupart des cas on a besoin d'un acide modérément étendu.

Il sert pour dissoudre les corps albuminoïdes coagulés, pour précipiter la caséine, le mucus et l'acide urique, pour favoriser la coagulation de l'albumine, etc.

Essai. Évaporé sur une lame de platine, il ne doit pas laisser de résidu ; l'hydrogène sulfuré, le sulfure d'ammonium, l'azotate d'argent et le chlorure de baryum ne doivent pas troubler ou colorer l'acide étendu. L'indigo, chauffé avec l'acide, ne doit pas être décoloré (falsification avec de l'acide azotique).

10. — ACIDE OXALIQUE.

Il faut en avoir en solution aqueuse et cristallisé. En solution, il sert pour reconnaître les sels de chaux et pour la préparation de l'urée ; on a besoin d'une solution d'acide oxalique dans l'alcool concentré pour isoler l'acide lactique dans l'urine, enfin, il faut aussi avoir des solutions titrées d'acide oxalique.

11. — ACIDE TARTRIQUE.

Il faut le conserver cristallisé, parce que, en solution aqueuse, il se décompose très-promptement en se recouvrant de moisissures.

Dans l'analyse zoochimique, l'acide tartrique n'est pour ainsi dire employé que pour reconnaître les sels de potasse.

12. — ACIDE TANNIQUE.

On se sert d'une infusion de noix de galle, ou, suivant les circonstances, de teinture de la même substance ; ces liquides sont employés pour reconnaître la gélatine et les sels de peroxyde de fer.

Les trois derniers acides nommés se trouvent suffisamment purs dans le commerce.

13. — SOLUTION D'IODE ET TEINTURE D'IODE.

Elles servent toutes deux pour reconnaître l'amidon et la dextrine. L'amidon est bleui et la dextrine est colorée en rose par l'iode.

c. — Bases.

14. — POTASSE.

On doit avoir une solution de potasse (d'un poids spécifique de 1,30) et de la potasse caustique en morceaux.

La potasse sert pour dissoudre les corps albuminoïdes coagulés, l'acide urique et l'acide hippurique, etc., pour le dosage de l'acide carbonique,

pour la saponification des graisses, pour la recherche de l'ammoniaque, pour la préparation d'un grand nombre de produits de décomposition, pour la détermination de la glucose.

La solution de potasse peut être remplacée dans la plupart des cas par une solution de soude. Pour la détermination de l'acide carbonique, elle doit être employée concentrée.

Une solution qui est incolore, claire et autant que possible exempte d'acide carbonique et qui, en outre, n'est pas noircie par le sulfure d'ammonium, est suffisamment pure pour les besoins de l'analyse zoochimique. Pour la conserver, le mieux est de se servir de flacons fermés par des capuchons en verre, comme le sont les lampes à esprit-de-vin. A défaut de pareils flacons, on prend des flacons à l'émeri ordinaires, dont on enduit le bouchon et le goulot avec de la paraffine. Sans cette précaution, le bouchon se soude bientôt si fortement avec le goulot qu'on ne peut plus l'enlever.

15. — AMMONIAQUE.

On l'emploie comme dissolvant, ainsi que pour neutraliser des liquides acides, pour reconnaître l'acide urique, pour précipiter les phosphates terreux, etc. On trouve ce réactif dans le commerce sous forme d'ammoniaque liquide, qui est suffisamment pure et concentrée.

16. — CHAUX CAUSTIQUE.

On l'emploie soit éteinte, sous forme de poudre, soit sous forme d'eau de chaux ou de lait de chaux; elle sert pour la détermination de l'acide carbonique, pour découvrir l'ammoniaque et l'azote, pour préparer l'acide urique, la guanine, l'acide hippurique, etc.

17. — BARYTE CAUSTIQUE.

En dissolution, elle sert pour la détermination de l'acide carbonique et pour la préparation de quelques produits de décomposition de la bile, ainsi que pour la précipitation de l'acide sulfurique, de l'acide phosphorique et de l'acide urique de l'urine.

On la trouve suffisamment pure dans le commerce.

d. — Sels.

Parmi les sels que l'on peut se procurer suffisamment purs dans le commerce et que l'on doit conserver en solution aqueuse modérément concentrée, nous mentionnerons les suivants :

18. — CARBONATE DE CHAUX ET CARBONATE DE SOUDE

19. — SULFATE DE SOUDE.

20. — PHOSPHATE DE SOUDE.

21. — CHLORURE DE SODIUM.

On a besoin, pour certaines analyses volumétriques, d'une solution saturée à froid et d'une solution étendue ayant une richesse déterminée.

22. — MOLYBDATE D'AMMONIAQUE.

(Réactif sensible pour l'acide phosphorique.)

23. — CARBONATE D'AMMONIAQUE.
24. — OXALATE D'AMMONIAQUE.
25. — SULFATE DE MAGNÉSIE.
26. — CHLORURE DE BARYUM.

27. — AZOTATE DE BARYTE.

Une solution saturée à froid est employée pour certaines analyses volumétriques. Une solution titrée de ce sel et une semblable dissolution de chlorure de baryum servent pour la détermination de l'acide sulfurique de l'urine.

28. — ALUN.

29. — PERCHLORURE DE FER.

Il faut avoir une solution aqueuse pas trop concentrée de perchlorure de fer *sublimé* non acide.

30. — SULFATE DE FER.
31. — FERROCYANURE DE POTASSIUM.
32. — FERRICYANURE DE POTASSIUM.
33. — SULFOCYANURE DE POTASSIUM.

34. — AZOTATE D'ARGENT.

Il faut avoir une solution titrée de ce sel pour la détermination des chlorures métalliques dans l'urine.

35. — AZOTATE DE PROTOXYDE DE MERCURE.

36. — AZOTATE DE BIOXYDE DE MERCURE.

Une solution titrée de ce dernier sel sert pour le dosage du sel marin et de l'urée dans l'urine.

37. — BICHLORURE DE MERCURE.

38. — CHLORURE DE ZINC.

Il doit être conservé en solution *très-concentrée.* On l'emploie pour précipiter et doser la créatinine.

39. — SULFATE DE CUIVRE.

Il est surtout employé pour reconnaître la présence du sucre dans l'urine ; une solution titrée sert pour le dosage de celui-ci.

40. — ACÉTATE NEUTRE DE PLOMB.

41. — SOUS-ACÉTATE DE PLOMB.

(Acétate de plomb basique.)

42. — CHLORURE DE PLATINE.

Il doit être conservé en solution pas trop étendue. La solution doit être colorée en jaune rouge intense et exempte d'acide libre en excès.

On doit avoir sous forme solide :

43. — NITROPRUSSIATE DE SOUDE.

(Réactif extrêmement sensible pour le soufre.)

44. — CARBONATE DE CHAUX, et

45. — CARBONATE DE BARYTE.

e. — Autres réactifs.

46. — HYDROGÈNE SULFURÉ.

On doit avoir préparé d'avance ce réactif sous forme de dissolution. Pour conserver pendant longtemps cette solution avec toutes ses propriétés, on remplit complétement le flacon, qui ne doit pas être trop grand, on le bouche hermétiquement et on le renverse dans un vase contenant de l'eau, afin d'empêcher l'air de pénétrer par le bouchon.

La figure 34 représente un appareil très-simple pour produire le dégagement du gaz.

a est le flacon dans lequel on introduit du sulfure de fer et de l'eau, et *b* un tube à entonnoir qui sert pour verser de l'acide sulfurique concentré ; le gaz qui se dégage est lavé en *c* et absorbé en *d*.

Afin d'avoir à tout instant à sa disposition un courant d'hydrogène sulfuré dont on puisse régler l'intensité, on a construit de nombreux appareils, parmi lesquels celui qui est représenté par la figure 35 est le plus simple.

Le flacon A, d'une capacité de 2 ou 3 litres, contient de l'acide sulfurique modérément étendu ou de l'acide chlorhydrique. Le bouchon de caoutchouc B est percé de deux trous ; dans l'un des trous passe à frottement une baguette de verre fort, G, que l'on peut élever ou abaisser à volonté. L'extrémité inférieure de cette baguette, recourbée en crochet, porte un petit panier K percé de trous, en porcelaine ou en caoutchouc durci. Le deuxième trou du bouchon est traversé par un tube de verre R rempli de coton et auquel

s'adapte, au moyen d'un bouchon de caoutchouc percé, le tube de dégagement pour le gaz. Lorsqu'on veut se servir de l'appareil, on double le panier K avec une toile grossière, et on le remplit avec des fragments de sulfure de fer. Si maintenant on fait descendre la baguette de verre dans le flacon, assez bas pour que le sulfure de fer soit mouillé par l'acide, le gaz se dé-

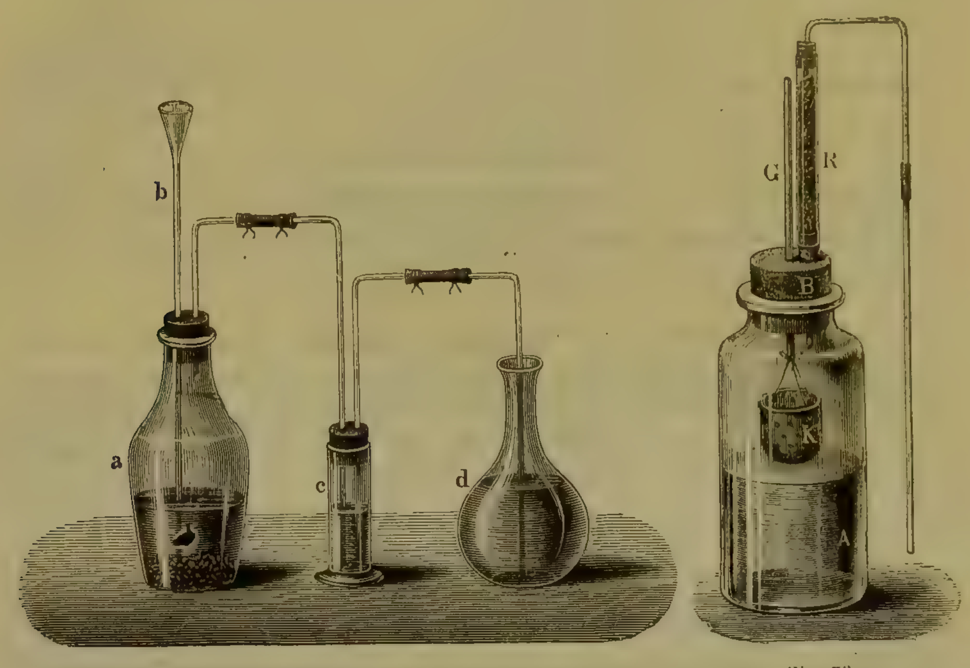


Fig. 54. Fig. 55.

gage immédiatement et sort, après s'être desséché en R. Si on remonte la baguette de verre de manière que le sulfure de fer ne soit plus en contact avec l'acide, le dégagement gazeux s'arrête.

47. — SULFURE D'AMMONIUM.

On le prépare simplement en saturant de l'ammoniaque liquide par l'hydrogène sulfuré et en ajoutant ensuite une quantité d'ammoniaque suffisante pour qu'à 3 parties d'ammoniaque saturées par l'hydrogène sulfuré s'ajoutent encore 2 parties non traitées par ce gaz. Le réactif doit être conservé dans de petits flacons bien bouchés, parce que au contact de l'air il se décompose promptement avec séparation de soufre.

Parmi les autres réactifs, on doit encore avoir les suivants, qui sont d'un usage moins fréquent :

Solution d'indigo, *proto* et *bichromate de potasse*, *protochlorure d'étain* et *eau de chlore*. A l'état solide : *amidon*, *acide pyrogallique*, *chlorure de calcium* et *sulfure de fer*.

f. — **Réactifs spéciaux.**

1. — RÉACTIF DE MILLON.

Il sert pour la recherche des matières albuminoïdes; on le prépare de la manière suivante :

On dissout, d'abord à froid, puis en chauffant, 1 partie de mercure dans 2 parties d'acide azotique d'une densité de 1,42 et bouillant à 120°. Lorsque le mercure est complètement dissous, on ajoute à 1 volume de la solution 2 volumes d'eau, on laisse reposer pendant quelques heures, et on décante le liquide pour le séparer du dépôt qui s'est formé.

Il doit être conservé dans de petits flacons à l'émeri.

2. RÉACTIF DE NESSLER.

Il est employé pour rechercher de faibles traces d'ammoniaque.

Pour le préparer, on dissout 2 grammes d'iodure de potassium dans cinq centimètres cubes d'eau distillée, et en chauffant on ajoute du biiodure de mercure, jusqu'à ce que ce dernier ne se dissolve plus. Après le refroidissement, on étend avec 20 centimètres cubes d'eau, on laisse reposer quelques heures, on filtre et on ajoute à 20 centimètres cubes du liquide filtré 30 centimètres cubes de lessive de potasse concentrée, aussi exempte que possible d'acide carbonique (lessive que l'on prépare en dissolvant de la potasse caustique fondue dans un peu d'eau). Si pendant cette addition le liquide vient à se troubler, il faut le filtrer de nouveau, mais en opérant dans une atmosphère ne contenant pas du tout d'ammoniaque.

En ce qui concerne le mode d'emploi et la théorie de ce réactif, nous renvoyons à la partie spéciale.

3. — TEINTURE D'HÉMATOXYLINE.

Elle sert aussi pour la recherche de faibles traces d'ammoniaque.

La manière la plus convenable de la préparer est la suivante : on divise en petits fragments du bon bois de Campêche de couleur jaune pure (non rouge) et on le fait digérer pendant 24 heures, dans un flacon bien bouché, avec de l'alcool à 90 pour 100; on verse ensuite le liquide dans un deuxième flacon avec une égale quantité de bois de Campêche, puis on filtre aussi rapidement que possible dans une atmosphère sans ammoniaque et en couvrant l'entonnoir.

La teinture ainsi obtenue est jaune rougeâtre, et elle doit être conservée, parfaitement à l'abri des vapeurs ammoniacales, dans des flacons bien bouchés.

Des bandes de papier à filtrer suédois, humectées avec cette teinture et desséchées dans une atmosphère exempte d'ammoniaque, constituent le réactif le plus sensible de cette dernière base, qui les colore en rouge.

4. — SOLUTION ALCALINE D'OXYDE DE BISMUTH.

Elle sert pour la recherche du sucre dans l'urine, etc., et on la prépare de la manière suivante :

Dans un petit ballon on arrose avec 30 centimètres cubes d'eau distillée 5 grammes d'azotate de bismuth basique des pharmacies et 5 grammes d'acide tartrique (pulvérisé), et l'on ajoute avec précaution et en agitant une lessive de soude modérément concentrée, jusqu'à ce que tout se soit dissous en un liquide clair.

La solution obtenue doit être conservée dans un petit flacon, qui est fermé avec un bouchon de caoutchouc percé d'un trou dans lequel pénètre à frottement un petit tube de verre renfermant des fragments de chaux caustique (destinés à absorber l'acide carbonique). Le réactif doit être renouvelé de temps en temps.

On doit aussi mettre au nombre des réactifs les *papiers réactifs*, parmi lesquels on doit avoir le papier de tournesol bleu, le papier de tournesol rouge, ainsi que le papier de curcuma jaune. Voyez relativement à leur préparation : *Fresenius*, Analyse qualitative.

CHAPITRE III

APPAREILS ET USTENSILES

§ 15.

Si l'on veut être en mesure d'exécuter des recherches zoochimiques complètes, on a besoin des appareils et ustensiles suivants :

1. Un certain nombre de *tubes à essais* d'environ 12 à 14 centimètres de longueur et rangés sur un support en bois ou en métal. Ils servent pour produire des réactions, lorsque l'emploi de la chaleur est en même temps nécessaire. Ils doivent être en verre blanc, mince et bien recuit, parce que autrement ils se brisent très-facilement.

La figure 36 représente une forme de support très-convenable.

Les baguettes de l'étage supérieur servent à soutenir les tubes vides ; de cette façon ceux-ci peuvent facilement s'égoutter lorsqu'ils ont été lavés.

2. Un assortiment de *gobelets de verre*. Ils doivent être en verre blanc, minces et à parois d'égale épaisseur, afin de pouvoir supporter l'action de la chaleur.

3. Des *ballons* de verre à fond plat de différentes grandeurs. Comme ils doivent servir pour chauffer des liquides, il est nécessaire qu'ils soient à parois très-minces et bien recuits. Il est aussi très-convenable qu'ils soient munis d'une cordeline, qui leur donne plus de solidité et facilite l'adaptation hermétique des bouchons.

4. Plusieurs *cornues et récipients* de différentes grandeurs et en partie tubulés ; ces appareils servent pour les distillations.

5. Des *entonnoirs de verre* de diverses grandeurs. Lorsqu'on les achète, il ne faut choisir que ceux dont les parois forment avec le bec un angle de 60 degrés.

6. Des *baguettes* et des *tubes de verre* de différentes grandeurs. Les premières devront avoir leurs extrémités arrondies par fusion à la lampe.

7. Quelques flacons de *Woulf* avec deux tubulures sont très-convenables pour la préparation de certains gaz.

8. Des *fioles à jet* pour le lavage des précipités avec de l'eau, de l'alcool, de l'éther ; elles sont faites avec des ballons à minces parois, afin de pouvoir être chauffées (fig. 13, p. 21).

9. Plusieurs *verres de montre* de différentes grandeurs.

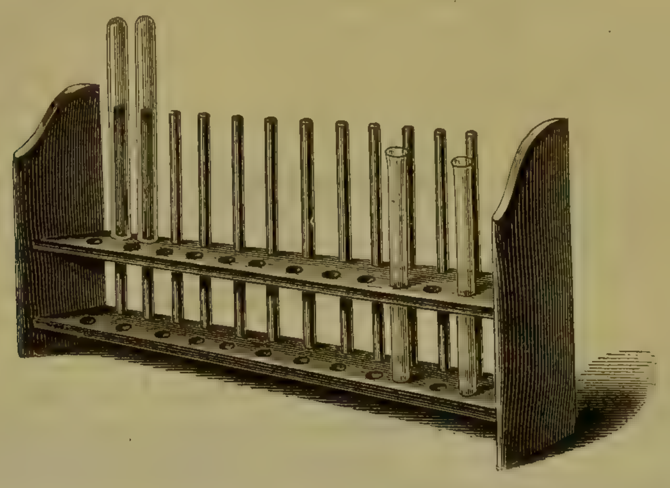


Fig. 36.

10. Une ou deux *pipettes* de verre pour décanter des liquides. Nous supposons que l'on connaît la manière dont on se sert de ces instruments. Les pipettes munies d'une ampoule de caoutchouc (fig. 37), ou recouvertes d'une

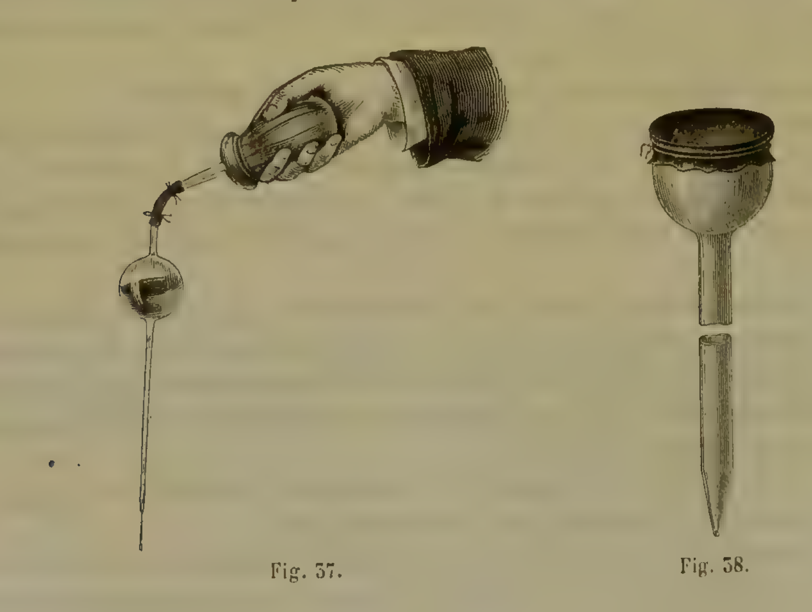


Fig. 37. Fig. 38.

lame de même matière à leur extrémité supérieure (fig. 38) sont tout à fait commodes.

11. Des *capsules* en porcelaine de différentes grandeurs avec ou sans manche. Elles conviennent d'autant mieux pour les évaporations qu'elles sont plus plates.

12. Plusieurs petits *creusets* ou *têts en porcelaine* ; ils doivent être en porcelaine vraie, très-minces et transparents ; les fabriques de Sèvres et de Berlin en fournissent d'excellents. Ils servent principalement pour l'incinération, et dans les recherches zoochimiques, on les emploie de préférence aux creusets de platine.

13. Deux ou trois petits *mortiers en porcelaine* avec pilon, pour pulvériser, broyer, etc.; leur fond ne doit pas être muni de couverte. Il est bon d'avoir aussi à sa disposition un petit *mortier d'agate*.

14. Un *creuset de platine* ; un creuset contenant 10 à 12 centimètres cubes de liquide est suffisamment grand dans la plupart des cas.

15. Une *lame de platine* ; elle sert pour évaporer de petites quantités de liquides et pour voir si ceux-ci laissent un résidu, pour carboniser des substances organiques, etc.

16. Un *fil de platine* pour les essais au chalumeau.

17. Une *pince* à bouts de platine, et une petite *pince à creusets*.

18. Un *bain-marie* simple. Il sert, comme on le sait, pour évaporer des substances qui se décomposent à une température élevée (fig. 6, p. 15).

19. Un *bain d'air*. La forme qui convient le mieux pour les analyses zoochimiques, est celle qui est représentée par la figure 4 (p. 16).

20. Un *appareil à acide sulfurique*, et un *appareil à chlorure de calcium*. Ils sont tous deux représentés par les figures 16 et 17 (p. 25). Leur usage sera encore indiqué plus longuement dans le cours de l'ouvrage.

21. Une *lampe de Berzelius*, à double courant d'air. Elle sert pour chauffer au rouge, pour incinérer, ainsi que pour faire bouillir des liquides.

22. Une *lampe à alcool*, simple, en verre, munie d'un porte-mèche métallique et d'un capuchon de verre.

Si l'on a du gaz à sa disposition, la lampe à gaz remplace complétement, comme source de chaleur, la lampe à alcool et le charbon. Deux *lampes à gaz de Bunsen*, une simple et une triple, et un petit *fourneau à gaz*, sont alors complétement suffisants pour tous les cas. On se familiarise par la pratique avec la disposition et le mode d'emploi de ces appareils, qui se perfectionnent presque chaque jour, et que l'on peut se procurer chez presque tous les marchands d'ustensiles de chimie.

23. Un *chalumeau*.

24. Deux *thermomètres*, un dont l'échelle va jusqu'à 300°; il sert pour le bain-d'air; un second avec échelle s'étendant jusqu'à +150° d'une part, et à —40° de l'autre. Il est très-convenable qu'ils aient une double échelle: l'une indiquant les degrés centigrades, l'autre les degrés Réaumur. La conversion des degrés Réaumur en degrés centigrades s'effectue d'après la formule $\frac{5^\circ R}{4} = 1^\circ C$, et celle des degrés centigrades en degrés Réaumur d'après la formule $\frac{4^\circ C}{5} = 1^\circ R$.

25. Des *supports en bois* pour les filtres, les cornues, etc.

26. Du *papier à filtrer*, de l'ordinaire et du suédois, lorsqu'il est néces-

saire qu'il renferme aussi peu de cendre que possible. On peut aussi éliminer la majeure partie des éléments minéraux du papier à filtrer ordinaire, en le traitant par l'acide chlorhydrique étendu, et en enlevant ensuite l'acide avec de l'eau; mais le papier ainsi traité devient facilement un peu trop poreux et même cassant, si l'acide n'a pas été complétement entraîné par le lavage.

27. *Deux balances*. Une balance ordinaire de pharmacien et une balance de précision, munies chacune de leurs poids (voyez § 6). Pour la première, on doit avoir une quantité de poids suffisante pour pouvoir peser un kilogramme et même plus.

28. Un *microscope*. Les microscopes construits par *Hartnack* et par *Nachet*, de Paris, sont excellents et d'un prix pas trop élevé.

Au nombre des ustensiles, on doit encore mettre : un *couteau*, des *ciseaux*, des *perce-bouchons*, des *limes* rondes et triangulaires, des *bouchons*, des *triangles* de fil de fer, des *spatules* de fer et de porcelaine, des *toiles pour filtrer*, des *tenailles* et enfin un *appareil à titrer*. Pour les analyses zoochimiques, celui-ci est suffisamment complet, s'il compose : 1° de deux *éprouvettes graduées*, une de 1000 et une 500 C.C.; 2° de *ballons jaugés* de 1 litre, 1/2 litre, 1/4 de litre, 200 et 100 C.C.; 3° de *burettes* de 50, 25 et 10 C.C.; 4° de *pipettes* de 50, 30, 25, 15 et 10 C.C.

Relativement au *pycnomètre* et à l'*uromètre*, nous renvoyons à la page 33.

Tels sont les ustensiles les plus importants qui sont nécessaires pour les analyses zoochimiques; on peut cependant, à la rigueur, se passer de quelques-uns d'entre eux, et les remplacer par de plus simples, mais, dans certains cas, on peut encore en avoir besoin d'un plus grand nombre. Ainsi, par exemple, il est bon, même si on n'a pas l'intention d'exécuter des analyses élémentaires, d'avoir des appareils à boules de *Liebig*, parce qu'ils peuvent être utiles dans maintes occasions.

On peut, en général, considérer comme les plus indispensables les appareils indiqués, et c'est, du reste, la direction particulière que l'on veut imprimer à ses recherches qui fera connaître ceux qui peuvent être supprimés. Ainsi, pour les analyses qualitatives superficielles, telles qu'elles ont coutume d'être exécutées *ex tempore* pour des recherches médicales, la moitié des appareils mentionnés est plus que suffisante. Au contraire, celui qui veut se livrer à des recherches zoochimiques sérieuses et approfondies, doit avoir tous ces ustensiles à sa disposition, et il est même quelquefois obligé d'en augmenter le nombre. Ainsi, dans certains cas où il est nécessaire d'exposer des substances, par exemple des solutions sucrées mélangées avec un ferment, à une température correspondant à la chaleur du corps, ou seulement comprise entre 20 et 30°, une couveuse peut rendre de très-grands services.

CHAPITRE IV

COMPOSITION, PROPRIÉTÉS ET RÉACTIONS DES COMBINAISONS QUI SE RENCONTRENT DANS LE CORPS DES ANIMAUX, — INSTRUCTION SUR LEUR RECHERCHE

§ 16.

La détermination des éléments chimiques d'un corps composé suppose la connaissance des propriétés de ces éléments, parce que c'est précisément de l'ensemble des propriétés, qui sont pour les personnes initiées au langage de la chimie les termes de cette langue, que ces dernières peuvent déduire la réponse à la question posée.

Par conséquent, celui qui veut analyser une substance, que celle-ci soit de nature organique ou inorganique, doit connaître la manière dont tous les individus chimiques qui peuvent se trouver dans la substance en question se comportent vis-à-vis des réactifs employés pour leur détermination; il doit connaître les formes et les combinaisons sous lesquelles ces individus chimiques se présentent à nos sens lorsqu'on les soumet à l'action des réactifs, il doit enfin connaître les conditions dans lesquelles se produisent les réactions caractéristiques; et s'il est ainsi mis en état de parcourir le terrain sur lequel il doit se mouvoir pour atteindre le but désiré, il sentira encore, malgré cela, la nécessité de suivre la voie la plus courte pour arriver à son but, de faire tous ses efforts pour ne pas tomber dans l'erreur et d'observer toutes les précautions nécessaires.

Nous avons déjà dit, dans l'introduction, que les combinaisons organiques qui se rencontrent dans le règne animal n'offrent pas toujours des réactions assez caractéristiques, n'ont pas toujours des propriétés suffisamment appréciables par nos sens, pour qu'elles puissent être reconnues avec une certitude complète; dans ces cas, il faut avoir recours en dernière instance à la composition élémentaire, et lorsque celui qui s'occupe de recherches zoochimiques n'exécute pas lui-même l'analyse élémentaire nécessaire, il doit dans tous les cas connaître la composition élémentaire de la combinai

son analysée, pour pouvoir se rendre compte du résultat de l'analyse exécutée par un autre.

Ce chapitre a pour but d'initier ceux qui veulent se familiariser avec l'analyse zoochimique, aux connaissances préliminaires qu'elle nécessite, c'est-à-dire de leur faire connaître la composition, les caractères physiques, les propriétés chimiques des combinaisons organiques, qui se rencontrent dans le règne animal, de leur indiquer la manière dont celles-ci se comportent vis-à-vis des réactifs et, enfin, de leur servir de guide pour déterminer, par la voie *la plus sûre* et *la plus courte*, chacune des combinaisons chimiques.

Dans ce but, ces combinaisons sont divisées en groupes qui, il est vrai, sont loin de satisfaire aux exigences d'une classification scientifique, mais qui auront l'avantage de faire ressortir les affinités incontestables que présentent les corps renfermés dans chacun d'eux, et, en outre, le contraste des analogies et des différences offertes par ces corps aidera puissamment la mémoire.

Mais lorsqu'on a affaire à des substances tout à fait inconnues dans leur nature, il faut avant tout déterminer si elles sont de nature *organique* ou de nature *minérale* et quels sont, dans le premier cas, leurs principes élémentaires. Les expériences que nécessitent la solution de cette question peuvent être désignées sous le nom d'essai préliminaire.

§ 17.

Essai préliminaire.

A. — Détermination de la nature d'une substance.

On peut avoir quelquefois à résoudre la question de savoir si une substance trouvée dans le corps animal : une concrétion ou une matière analogue est de nature minérale, ou si elle contient aussi des principes organiques. Le moyen le plus simple, et en même temps le meilleur dans la plupart des cas, consiste à chauffer, sur une lame de platine, la substance à essayer; si celle-ci demeure inaltérée, elle ne renferme aucun principe organique. Si, au contraire, elle noircit, si elle se boursoufle, si elle dégage des vapeurs et si elle laisse du *charbon*, il est positif qu'elle contient des éléments organiques.

Mais ce moyen ne peut pas convenir dans le cas où l'on a affaire à des substances qui sont *très-volatiles*, qui, par conséquent, se volatilisent ou subliment à une température proportionnellement basse. Toutefois les matières de ce genre laissent aussi un dépôt de charbon, quand on les chauffe, si on les fait passer à travers de longs tubes portés au rouge blanc.

C'est à peine si dans le règne animal on rencontrera de pareilles substances, et on aura très-rarement à déterminer leur nature organique.

B. — RECHERCHE DE L'AZOTE.

Les combinaisons organiques qui se rencontrent dans le règne animal sont, comme on l'a déjà dit dans l'introduction, quinaires, quaternaires ou ternaires. Un grand nombre d'entre elles renferment de l'*azote*, d'autres n'en contiennent pas. Si l'on a affaire à un corps organique inconnu, on peut, dans certains cas, être renseigné sur sa nature en recherchant s'il est ou s'il n'est pas azoté.

1. Les corps azotés répandent, lorsqu'on les brûle ou qu'on les chauffe, l'odeur de poil ou de plume brûlée que tout le monde connaît. Si l'on effectue le chauffage dans un tube d'essai sec et si l'on suspend dans celui-ci un morceau de papier de curcuma humecté avec de l'eau distillée, ce dernier est bruni. Si, au contraire, le corps ne renferme pas d'azote, il dégage, lorsqu'on le chauffe, une odeur moins désagréable, quelquefois même aromatique, et un papier de tournesol humide est le plus ordinairement rougi par les produits acides de la distillation.

2. On mélange la substance, pulvérisée si c'est possible, avec de la *chaux sodée* (qui est un mélange de soude et de chaux caustiques) et l'on chauffe dans un tube d'essai sec. Si la substance est azotée, l'azote est transformé en ammoniaque, qui se dégage ; une bande de papier à filtrer, humectée avec une solution d'azotate de protoxyde de mercure et suspendue dans le tube est noircie par suite de l'action de l'ammoniaque. On peut aussi chauffer une quantité plus grande du mélange dans un petit tube à combustion avec un excès de chaux sodée, recueillir les produits de la combustion dans de l'acide chlorhydrique étendu et complétement exempt d'ammoniaque, évaporer l'acide chlorhydrique au bain-marie, reprendre le résidu avec un peu d'eau et mélanger la solution avec du chlorure de platine et de l'alcool. Si, même après un long repos, il ne se forme pas de précipité, la substance n'est pas azotée.

3. On chauffe la substance en question dans un petit tube d'essai avec un petit morceau de *potassium* ou de *sodium*, on traite le résidu par un peu d'eau, après combustion complète de tout le potassium, on filtre, on mélange la solution filtrée avec une solution contenant du peroxyde et du protoxyde de fer, on laisse digérer un peu et ensuite on ajoute de l'acide chlorhydrique en excès. L'apparition d'une coloration bleue ou d'un précipité bleu indique la présence de l'azote dans la matière essayée. Lorsque la teneur en azote est très-faible et que l'échantillon est très-petit, on voit ordinairement se produire tout d'abord une coloration *verte*, et ce n'est qu'au bout de 12 ou 24 heures que le précipité de bleu de Berlin s'est déposé. Ce procédé est basé sur la réaction suivante : lorsqu'on chauffe du potassium ou du sodium avec une substance organique azotée, il se forme du *cyanure de potassium*.

C. — RECHERCHE DU SOUFRE.

1. On mêle intimement les substances solides avec un peu de carbonate de soude chimiquement pur (ne contenant pas d'acide sulfurique) et de salpêtre également pur, on fait ensuite fondre du salpêtre dans un creuset de porcelaine et l'on y introduit peu à peu le mélange. On dissout la masse refroidie dans l'eau et, après avoir préalablement acidulé la dissolution avec de l'acide chlorhydrique, on essaye si elle renferme de l'acide sulfurique en y ajoutant du chlorure de baryum.

On traite les liquides avec de l'acide azotique fumant, ou avec un mélange d'acide azotique et de chlorate de potasse, d'abord à froid et ensuite en chauffant, et on essaye, comme précédemment, la solution obtenue. Dans les deux cas on doit d'abord s'assurer si la substance essayée, ainsi que les réactifs employés, ne renferment pas de sulfates.

2. Dans un petit tube de verre mince fermé à un bout, on introduit la substance à essayer convenablement divisée, puis un petit morceau de *potassium* et encore un peu de la substance, et on chauffe jusqu'à ce que la réduction, accompagnée d'incandescence, soit achevée. Après le refroidissement, on casse le tube de verre et on introduit une portion du contenu charbonneux dans de l'eau acidulée avec de l'acide chlorhydrique, qui produit immédiatement un dégagement d'hydrogène sulfuré. On projette un deuxième échantillon de la masse dans une solution de *nitroprussiate de soude* colorée en jaunâtre faible, qui prend immédiatement une belle couleur violette. Les substances liquides et pâteuses doivent être préalablement évaporées et desséchées, et même carbonisées superficiellement. (*Schönn.*)

3. Lorsque la matière à essayer renferme une quantité de soufre pas trop faible, la méthode suivante convient aussi pour découvrir ce corps. On fait un mélange de carbonate de soude, d'amidon et de la matière, et l'on chauffe au rouge sur un fil de platine dans la flamme de réduction, on place ensuite l'essai avec une goutte d'eau dans un verre de montre et on ajoute un petit cristal de nitroprussiate de soude. S'il y avait du soufre, le liquide prend une couleur pourpre magnifique; ordinairement il se produit d'abord une coloration rouge, dont l'intensité augmente de plus en plus, qui ensuite, en tirant sur le bleu, devient pourpre, mais qui finit par passer au bleu d'azur très-intense; le liquide perd peu à peu complétement sa couleur.

D. — RECHERCHE DU PHOSPHORE.

1. On procède, comme pour la recherche du soufre, à l'aide du carbonate de soude et du salpêtre, ou de l'acide azotique fumant, et l'on essaye avec le sulfate de magnésie, ou avec le perchlorure de fer et l'acétate de soude si la solution contient de l'acide phosphorique. Si l'on a traité l'échantillon par l'acide azotique fumant, on élimine d'abord la majeure partie de l'acide en excès par évaporation.

2. On carbonise la substance à essayer, on pulvérise le charbon et on le mélange avec la moitié de son volume de poudre de magnésium. On introduit le mélange dans un petit tube de verre mince étiré en pointe fine à une de ses extrémités et l'on chauffe jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de gaz de combustion. Si après le refroidissement on brise la pointe du petit tube, si on laisse pénétrer un peu d'eau et si on chauffe de nouveau, il se dégage une abondante quantité d'hydrogène phosphoré que l'on reconnaît à son odeur (*Schönn*).

E. — RECHERCHE DES SUBSTANCES MINÉRALES.

On chauffe une partie de la substance sur une lame de platine et l'on observe s'il reste un résidu. Pour les substances difficilement combustibles, on favorise l'opération en dirigeant la flamme du chalumeau sous le point de la lame de platine qui est recouvert par la substance et que l'on porte ainsi au rouge très-vif. Un résidu indique la présence de substances minérales.

PREMIER GROUPE

PRINCIPES MINÉRAUX DU CORPS ANIMAL

§ 18.

CHLORURE DE SODIUM, SEL MARIN. NaCl.

État naturel : Il se rencontre dans tous les liquides, dans tous les tissus et dans tous les organes des animaux.

Dans des solutions qui contiennent des substances organiques, comme de l'urée, des acides biliaires, etc., le chlorure de sodium cristallise en cubes transparents ou translucides, ainsi qu'en octaèdres et en tétraèdres.

Dans l'atlas de chimie physiologique de *Robin* et *Verdeil* se trouvent (pl. I, *fig.* 1, 2 et 3) de très-beaux dessins représentant toutes les formes cristallines microscopiques que prend le sel marin, notamment en présence des matières organiques.

Lorsqu'on chauffe le chlorure de sodium, il décrépite, il fond au rouge faible et il finit par se volatiliser, mais seulement à une très-haute température. Il se dissout facilement dans l'eau (100 parties de ce liquide dissolvent 36 parties de sel marin), il est un peu plus soluble dans l'eau chaude que dans l'eau froide, il se dissout aussi, quoique plus difficilement, dans l'esprit-de-vin, mais il est presque insoluble dans l'alcool absolu. Ses solutions aqueuses se comportent comme il suit :

L'*azotate d'argent* donne un précipité de *chlorure d'argent* blanc, caséeux, noircissant à la lumière, insoluble dans l'acide azotique, mais soluble dans l'ammoniaque caustique ; il est séparé de la solution ammoniacale par saturation de celle-ci avec l'acide azotique.

L'*acétate neutre de plomb* donne dans les liqueurs pas trop étendues un précipité de *chlorure de plomb* blanc, lourd, qui se dissout à chaud dans beaucoup d'eau, mais qui se sépare en partie par le refroidissement.

L'*azotate de protoxyde de mercure* produit un précipité blanc jaunâtre de *protochlorure de mercure* (calomel), qui est insoluble dans l'eau et les acides étendus, mais facilement soluble dans l'eau de chlore et qui noircit lorsqu'on l'arrose avec de l'ammoniaque.

Si l'on verse de l'*acide sulfurique concentré* sur du chlorure de sodium, il se produit une vive effervescence, et il se dégage du *gaz chlorhydrique* offrant une odeur pénétrante et répandant à l'air des fumées abondantes.

Le chlorure de sodium, de même que les sels de soude en général communiquent à la flamme de l'esprit-de-vin et à la flamme non éclairante de la lampe à gaz une coloration *jaune intense* ; cette coloration disparaît complètement lorsqu'on regarde la flamme à travers un verre bleu. La moindre trace de sel marin ou des autres sels de soude donne au spectroscope une seule raie jaune intense, qui coïncide avec la raie D de *Frauenhofer* du spectre solaire.

La forme octaédrique que prend le chlorure de sodium, quand il cristallise en présence de certaines matières organiques, pourrait le faire confondre avec l'oxalate de chaux, lorsque dans des recherches zoochimiques, on le soumet à l'examen microscopique ; mais il se distingue facilement des cristaux du dernier sel par sa solubilité dans l'eau. Du reste, le sel marin ne cristallise jamais que dans des solutions aqueuses fortement concentrées, ou bien il se précipite dans des solutions alcooliques, tandis que l'oxalate de chaux s'observe le plus souvent dans des sédiments.

§ 19.

CHLORURE DE POTASSIUM. KCl.

État naturel : Il accompagne le sel marin, mais il est presque toujours en quantité beaucoup moins grande que ce dernier, excepté toutefois dans les globules rouges du sang, dans l'extrait aqueux de la chair et de quelques glandes, qui renferment plus de chlorure de potassium que de chlorure de sodium.

Ses cristaux cubiques, offrant une très-grande ressemblance avec ceux du chlorure de sodium, ont une saveur piquante et salée, ils décrépitent lorsqu'on les chauffe, puis ils fondent et se volatilisent au rouge blanc. Ils sont facilement solubles dans l'eau, solubles dans l'esprit-de-vin et presque insolubles dans l'alcool absolu.

Les solutions de chlorure de potassium se comportent en présence de l'*a-*

zotate d'argent, de l'*acétate de plomb*, de l'*azotate de protoxyde de mercure* et de l'*acide sulfurique concentré* exactement comme les dissolutions du chlorure de sodium.

L'*acide tartrique* ajouté en excès donne dans les solutions aqueuses froides pas trop étendues du chlorure de potassium un précipité cristallin de *tartrate acide de potasse*. En secouant le liquide avec précaution ou en le remuant avec une baguette de verre, on favorise la formation du précipité. Des solutions étendues, le tartrate acide de potasse ne se sépare qu'après un repos de quelques heures. Le précipité est soluble dans les acides minéraux, les alcalis, l'eau bouillante et un excès d'eau froide.

Le *chlorure de platine* produit dans les solutions pas trop étendues du chlorure de potassium un précipité cristallin jaune orange de *chlorure de platine et de potassium*, KCl, $PtCl^2$. La formation du précipité est aussi favorisée par l'agitation. Celui-ci est soluble dans beaucoup d'eau, mais insoluble dans l'alcool ; c'est pourquoi le chlorure de platine ne donne pas de précipité dans les solutions aqueuses étendues de chlorure de potassium. Mais si on évapore presque à sec la solution mélangée avec du chlorure de platine, après addition de quelques gouttes d'acide chlorhydrique, et si on traite le résidu par l'alcool, celui-ci laisse le chlorure de platine et de potassium non dissous. On peut, de cette manière, découvrir de très-petites quantités de potasse.

Le chlorure de potassium pur (exempt de soude) communique à la flamme de l'alcool et à la flamme non éclairante de la lampe à gaz une coloration *violette*. S'il y a en même temps un sel de soude dans la flamme, la coloration violette est couverte par la couleur jaune de la soude. Mais si dans ce cas on examine la flamme à travers un verre bleu, le jaune s'efface et le violet apparaît nettement.

Les moindres traces de chlorure de potassium ou d'un autre sel potassique donnent au spectroscope deux raies caractéristiques : une *rouge* et une *bleue*. La première coïncide avec la raie A de *Frauenhofer* du spectre solaire, la seconde se trouve entre les raies G et H de *Frauenhofer*, mais plus près de H. Si la raie jaune du sodium est à 50 ou à 5 de l'échelle, la raie rouge se trouve à 15 ou à 1,5, la bleue à 157 ou à 15,7.

Par l'examen microscopique, on ne peut pas distinguer les cristaux de chlorure de potassium des cristaux de sel marin.

§ 20.

CHLORURE D'AMMONIUM. AzH^4, Cl.

État naturel : On en trouve de petites quantités dans l'urine, la salive, les larmes, la sueur, le suc gastrique et la matière sébacée de la peau.

Les résidus d'évaporation de la salive, de la sueur, de l'urine et d'autres liquides animaux offrent quelquefois, lorsqu'on les examine au microscope, des cristallisations dendritiques en forme de feuilles de fougère, qui sont

entièrement semblables à celles du chlorure d'ammonium, et qui sont regardées comme formées par ce dernier sel. (Voyez *Robin* et *Verdeil*, Atlas, pl. II, fig. 3. *a*) ; mais il est à remarquer que le chlorure de sodium produit quelquefois des arborisations tout à fait analogues.

Le chlorure d'ammonium est un sel incolore, d'une saveur piquante et un peu amère, facilement soluble dans l'eau, où il cristallise en cubes et en octaèdres. Il se dissout aussi dans l'esprit-de-vin. Lorsqu'on le chauffe sur une lame de platine, il se volatilise facilement en donnant des vapeurs blanches, sans d'abord entrer en fusion.

Les solutions aqueuses de chlorure d'ammonium se comportent en présence de l'*azotate d'argent*, de l'*acétate de plomb*, de l'*azotate de protoxyde de mercure* et de l'*acide sulfurique concentré* comme les dissolutions de chlorure de potassium et de chlorure de sodium.

Le *chlorure de platine* donne dans les solutions pas trop étendues de chlorure d'ammonium un précipité cristallin jaune orange de *chlorure de platine et d'ammonium* ($AzH^4Cl, PtCl^2$), soluble dans beaucoup d'eau, difficilement soluble dans l'alcool et l'éther. C'est pour cela que les solutions aqueuses très-étendues ne sont pas précipitées. Le précipité laisse, après calcination, du platine métallique (éponge de platine), et il dégage de l'ammoniaque lorsqu'on le chauffe avec de la potasse.

Si l'on broie, en ajoutant quelques gouttes d'eau, du chlorure d'ammonium ou un autre sel ammoniacal avec de l'*hydrate de potasse*, ou si l'on chauffe les solutions aqueuses de sel ammoniac avec une lessive de potasse ou de soude, il se dégage de l'ammoniaque libre, que l'on reconnaît à son odeur piquante et à ce qu'elle brunit une bande de papier de curcuma. Si l'on tient au-dessus de la capsule, du gobelet de verre, etc. une baguette de verre trempée dans l'acide chlorhydrique, on voit apparaître un nuage blanc autour de la baguette.

Si à une dissolution ne contenant que des traces de chlorure d'ammonium ou d'un autre sel ammoniacal neutre on ajoute quelques gouttes de *bichlorure de mercure* et une couple de gouttes de *carbonate de soude*, la liqueur se trouble et devient blanche.

Si l'on ajoute une petite quantité d'une solution contenant du chlorure d'ammonium ou un autre sel ammoniacal dans une dissolution de *biiodure de potassium et de mercure* renfermant de la potasse (voyez *Réactif de Nessler*, § 14, *f.* 2), il se produit, si la liqueur est très-riche en ammoniaque, un précipité brun rougeâtre d'*iodure de mercure et d'ammonium*, et une coloration jaune parfaitement évidente en présence des moindres traces d'ammoniaque.

§ 21.

PHOSPHATE DE SOUDE.

$(NaO)^2HO.PhO^5 + 24\,aq.$
Phosphate de soude ordinaire.

$NaO,(HO)^2.PhO^5 + 7aq.$
Phosphate de soude acide.

État naturel : Il se rencontre dans tous les liquides animaux, ainsi que dans les extraits aqueux de tous les tissus. Le sel acide se trouve principalement dans l'urine.

Phosphate de soude ordinaire. Il cristallise en prismes rhomboïques obliques, transparents, qui abandonnés à l'air s'effleurissent, en perdant leur eau de cristallisation, et deviennent opaques. Chauffé, le sel fond, perd son eau de cristallisation, puis son eau basique et se transforme en pyrophosphate de soude [$(NaO)^2$, PhO^5]. Il est facilement soluble dans l'eau et l'alcool ; les dissolutions ont une réaction *alcaline.*

La solution aqueuse de ce sel absorbe de grandes quantités d'acide carbonique, elle fait ensuite effervescence avec les acides forts et rougit faiblement le tournesol (phosphocarbonate de soude). Voyez pour les formes cristallines microscopiques : *Robin* et *Verdeil*, Atlas, pl. IX, fig. 1.

Phosphate acide de soude. Il cristallise en prismes rhomboïques droits ou en octaèdres rectangulaires. Les cristaux sont incolores, transparents ; lorsqu'on les chauffe, ils perdent d'abord leur eau de cristallisation, puis leur eau basique et ils se transforment en métaphosphate de soude (NaO, PhO^5). Le sel se dissout facilement dans l'eau, mais il est insoluble dans l'alcool. Les solutions aqueuses ont une réaction acide. Voyez pour les formes cristallines microscopiques : *Robin* et *Verdeil*, Atlas, pl. IX, fig. 2.

Le *chlorure de baryum* produit dans les solutions du phosphate de soude ordinaire un précipité blanc de *phosphate de baryte*, soluble dans les acides chlorhydrique et azotique ; mais les solutions du phosphate acide ne sont précipitées qu'après neutralisation préalable.

Le *sulfate de magnésie* ne précipite que les solutions neutres concentrées du phosphate de soude, et souvent seulement au bout d'un long temps; le précipité blanc ainsi produit est du *phosphate de magnésie.* Mais si l'on ajoute aux solutions du phosphate de soude ordinaire, ou à celles du phosphate acide, du *sulfate de magnésie*, que l'on a mélangé avec assez de chlorure d'ammonium pour n'être pas précipité par l'ammoniaque, puis avec de l'*ammoniaque* en excès, il se forme un précipité blanc, cristallin de *phosphate ammoniaco-magnesien*, qui est facilement soluble dans les acides, même dans l'acide acétique. Dans des solutions très-étendues, ce précipité ne se produit souvent qu'au bout de quelque temps.

L'*azotate d'argent* donne avec les dissolutions du phosphate de soude ordinaire un précipité de *phosphate d'argent* qui est jaune clair, facilement soluble dans l'acide azotique et l'ammoniaque, et qui noircit par réduction au contact de la lumière. Le phosphate de soude acide se comporte d'une manière

analogue, seulement la précipitation est incomplète, si l'acide azotique qui devient libre n'est pas neutralisé par l'ammoniaque.

Le *perchlorure de fer* donne dans les dissolutions des deux phosphates de soude un précipité blanc jaunâtre de *phosphate de peroxyde de fer* ; celui-ci est insoluble dans l'acide acétique, mais il se dissout facilement dans les acides minéraux, le perchlorure de fer en excès et dans l'ammoniaque.

L'*acétate* (et l'azotate) *d'uranium* produisent dans les solutions des deux phosphates un précipité jaune de *phosphate d'uranium;* celui-ci est insoluble dans l'eau et l'acide acétique, mais soluble dans les acides minéraux.

Si dans un tube d'essai on verse quelques centimètres cubes d'une solution de *molybdate d'ammoniaque* dans l'acide azotique, et si on y ajoute tout au plus un égal volume d'une solution très-étendue de phosphate de soude, il se produit immédiatement ou au bout d'un temps très-court, même à froid, un précipité jaune vif finement pulvérulent. Le liquide qui surnage le précipité est incolore. Un léger chauffage favorise la formation de ce dernier (c'est une réaction très-sensible). Dans la flamme de l'alcool et dans la flamme non éclairante de la lampe à gaz, ainsi qu'au spectroscope, le phosphate de soude se comporte comme le chlorure de sodium. (Voyez § 18).

Dans la *cendre* des substances animales, on trouve quelquefois du *pyro* et du *métaphosphate de soude* [$(NaO)^2,PhO^5$ et NaO,PhO^5], qui se sont produits par l'action de la chaleur sur les sels précédemment décrits. Les solutions du pyro et du métaphosphate de soude ont une réaction alcaline; elles sont précipitées en blanc par l'azotate d'argent.

§ 22.

PHOSPHATE DE POTASSE.

$(KO)^2.HO\ PhO^5$.	$KO.(HO)^2.PhO^5$.
Phosphate de potasse ordinaire.	Phosphate de potasse acide.

Etat naturel : Il se trouve dans tous les liquides et dans tous les tissus animaux. Il prédomine dans les globules sanguins, le jaune d'œuf et la chair.

Le phosphate ordinaire de potasse ne cristallise pas. Le phosphate acide donne au contraire des cristaux bien formés et d'une saveur acide, qui rougissent fortement le tournesol; mais la couleur rouge disparaît par la dessiccation. Il est facilement soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool.

Les solutions du phosphate de potasse se comportent exactement comme celles du phosphate de soude en présence du *chlorure de baryum*, du *sulfate de magnésie* et de l'*ammoniaque*, de l'*azotate d'argent*, du *perchlorure de fer*, de l'*acétate d'uranium* et du *molybdate d'ammoniaque*.

En présence du *chlorure de platine* et de l'*acide tartrique*, le phosphate de potasse réagit comme les dissolutions du chlorure de potassium. (Voyez § 19).

Le phosphate de potasse communique à la flamme de l'alcool ainsi qu'à

la flamme non éclairante de la lampe à gaz une coloration *violette*, qui est moins intense qu'avec le chlorure de potassium. Au spectroscope, il donne les raies caractéristiques de ce dernier.

La coloration violette de la flamme est effacée par la présence simultanée de la soude. Mais si dans ce cas on regarde la flamme à travers un verre bleu, elle paraît violet rougeâtre.

§ 23.

PHOSPHATE DE SOUDE ET D'AMMONIAQUE.

$NaO, AzH^4O, HO.PhO^5 + 8aq.$

État naturel : Il ne se rencontre pas tout formé dans l'organisme animal, mais il se sépare quelquefois en cristaux, lorsqu'on évapore une urine devenue alcaline par décomposition de l'urée.

Il se présente sous forme de cristaux monoclinométriques, bien formés et brillants. Chauffé, le sel perd toute son eau et toute son ammoniaque, et il reste du *métaphosphate de soude*, NaO, PhO^5, qui fond en un verre. Il est facilement soluble dans l'eau et les acides étendus.

Les solutions aqueuses se comportent comme celles du phosphate de soude et du phosphate de potasse en présence du *chlorure de baryum*, du *sulfate de magnésie* et *de l'ammoniaque*, de l'*azotate d'argent*, du *perchlorure de fer*, de l'*acétate d'uranium* et du *molybdate d'ammoniaque;* avec le *chlorure de platine*, elles réagissent comme celles du chlorure d'ammonium. (Voyez § 20)

Il dégage de l'ammoniaque lorsqu'on le chauffe avec de l'*hydrate de potasse;* il colore la flamme du gaz en *jaune* intense.

§ 24.

PHOSPHATE DE CHAUX.

$(CaO)^3, PhO^5$	$CaO, (HO)^2, PhO^5$
Phosphate de chaux basique.	Phosphate de chaux acide.

État naturel : Il se rencontre dans tous les tissus et dans tous les liquides du corps animal. Sous forme de phosphate de chaux basique, il est déposé dans les os, les dents, les ossifications, les incrustations et les concrétions, dans les calculs urinaires et intestinaux. Il se trouve toutefois à l'état de sel acide dans l'urine et dans les liquides acides des tissus.

Le *phosphate acide de chaux* cristallise en lamelles et en écailles; au rouge il se transforme en une masse vitreuse (*métaphosphate de chaux*) et il est facilement soluble dans l'eau. La solution a une saveur et une réaction acides.

Des cristaux microscopiques de phosphate acide de chaux, provenant des urines d'homme et de chien, sont représentés dans *Robin* et *Verdeil*, atlas, pl. III, fig 4.

Les solutions aqueuses du phosphate *acide* de chaux se comportent en présence des réactifs de la manière suivante :

L'*ammoniaque* sépare du *phosphate de chaux basique* sous forme d'un précipité gélatineux, facilement soluble dans l'acide chlorhydrique.

L'*azotate d'argent* donne un précipité jaune de *phosphate d'argent;* mais, comme pour le phosphate acide de soude, la précipitation est aussi incomplète, si on ne sature pas avec précaution par l'ammoniaque l'acide qui devient libre.

Le *perchlorure de fer* donne un précipité floconneux, jaune blanchâtre de *phosphate de peroxyde de fer*, qui est insoluble dans l'acide acétique, mais soluble dans les acides chlorhydrique et azotique.

L'*oxalate d'ammoniaque* produit un précipité blanc, cristallin d'*oxalate de chaux*. Celui-ci est insoluble dans l'acide acétique, mais soluble dans les acides minéraux.

L'*acide sulfurique étendu* donne dans les solutions concentrées un précipité blanc de *sulfate de chaux;* ce dernier est soluble dans beaucoup d'eau et pour cette raison il ne prend pas naissance dans les solutions étendues, ou seulement au bout de quelque temps.

En présence de l'*acétate d'uranium* et du *molybdate d'ammoniaque*, les solutions aqueuses du phosphate acide de chaux se comportent comme celles des phosphates alcalins.

Le *chlorure de baryum* ne précipite pas les solutions du phosphate acide de chaux.

Phosphate de chaux basique. Le phosphate de chaux basique, tel qu'on le prépare artificiellement et tel qu'on le trouve quelquefois dans des sédiments, forme, lorsqu'il est sec, une poudre blanche terreuse, qui au microscope se présente sous forme de granules réfractant fortement la lumière. On le rencontre aussi à l'état amorphe dans des tubercules anciens et dans d'autres dépôts calcaires ; il a cependant été aussi trouvé cristallisé dans le pus d'os cariés et dans certaines concrétions calcaires des artères et des poumons.

Robin et *Verdeil* représentent dans leur atlas, pl. II, fig. 4, du phosphate de chaux basique cristallisé provenant du pus d'os cariés.

Chauffé au rouge, le phosphate basique de chaux ne s'altère pas, il ne fond pas non plus aux températures ordinaires, il est insoluble dans l'eau distillée, mais il se dissout un peu dans l'eau chargée d'acide carbonique, ainsi que dans l'eau qui renferme du chlorure de sodium, des sels ammoniacaux et certaines substances organiques. Il est soluble dans l'acide acétique, l'acide lactique et les acides chlorhydrique et azotique. L'acide sulfurique le transforme en sulfate de chaux et en phosphate acide de chaux, qui reste en dissolution.

Les solutions chlorhydriques du phosphate basique de chaux se comportent de la manière suivante :

L'*ammoniaque*, le *carbonate d'ammoniaque*, la *potasse* et la *soude*, ajoutés jusqu'à neutralisation, séparent du phosphate de chaux basique inaltéré,

sous forme d'un précipité gélatineux, insoluble dans les alcalis, soluble dans les acides.

Si à une dissolution chlorhydrique de phosphate basique de chaux, contenant aussi peu que possible d'acide chlorhydrique en excès, on ajoute un excès d'*acétate de soude* et ensuite de l'*oxalate de potasse*, on obtient un précipité blanc, cristallin d'*oxalate de chaux*.

Si dans une solution chlorhydrique de phosphate de chaux, contenant aussi peu d'acide libre que possible, on verse de l'*acétate de soude* en excès et ensuite une goutte de *perchlorure de fer*, il se produit un précipité blanc jaunâtre floconneux de *phosphate de peroxyde de fer*. Il faut éviter d'ajouter un excès de perchlorure de fer.

Les deux dernières réactions se produisent aussi dans une solution de phosphate de chaux préparée avec de l'acide acétique.

L'*acétate d'uranium* se comporte comme le perchlorure de fer.

Les solutions du phosphate de chaux réagissent en présence du *molybdate d'ammoniaque* comme les dissolutions de tous les phosphates.

Le pyrophosphate de chaux, $(CaO)^2PhO^5$, qui est quelquefois contenu dans les cendres des substances animales, ne se dissout pas dans l'acide acétique.

§ 25.

PHOSPHATE DE MAGNÉSIE.

$(MgO)^3PhO^5$	$(MgO)^2.HO.PhO^5 + 14aq.$
Phosphate de magnésie basique.	Phosphate de magnésie acide.

État naturel : Il se rencontre dans tous les liquides et dans tous les tissus animaux. Dans l'urine et dans les liquides acides des tissus il est à l'état de phosphate acide de magnésie. Quelquefois aussi il se dépose sous forme de sédiment dans l'urine des herbivores, où il se sépare à l'état cristallisé, lorsqu'on évapore ce liquide. Le phosphate basique de magnésie existe dans les concrétions, ainsi que dans les os, mais dans ces derniers la proportion du sel magnésien est de beaucoup inférieure à celle du phosphate de chaux.

Le *phosphate acide de magnésie* cristallise en prismes et en aiguilles à six faces, incolores, mais on l'obtient aussi sous forme d'une poudre blanche amorphe. Chauffé, il perd d'abord son eau de cristallisation, puis son eau basique et il se transforme alors en une masse vitreuse, qui n'éprouve plus d'altération sous l'influence d'une plus forte chaleur. Il s'effleurit à l'air.

L'atlas de *Robin* et *Verdeil* contient de très-bonnes gravures de cristaux microscopiques de phosphate acide de magnésie ; pl. II, fig. 1, *x*, *y*, *z*, et pl. X, fig. 1, phosphate de magnésie tel qu'il se dépose dans l'urine du lapin; pl. X, fig. 2, même sel déposé dans le pus. (Voyez aussi la figure 72.)

Le phosphate acide de magnésie est difficilement soluble dans l'eau; lorsqu'on chauffe les solutions aqueuses, elles se troublent par suite de la séparation d'une partie du sel. Il se dissout facilement dans de l'eau qui

contient une petite quantité des acides phosphorique, sulfurique, chlorhydrique, azotique ou acétique. Ces solutions ne sont pas troublées par l'ébullition.

Phosphate de magnésie basique. C'est une poudre blanche, terreuse, amorphe, infusible, qui, par son aspect extérieur, offre une grande ressemblance avec le phosphate de chaux basique, mais qui est soluble dans les acides minéraux et l'acide acétique.

Les solutions chlorhydriques des deux phosphates magnésiens se comportent comme il suit :

L'*ammoniaque*, le *carbonate d'ammoniaque*, la *potasse* et la *soude* donnent un précipité blanc de phosphate de magnésie inaltéré.

Si à une solution chlorhydrique de phosphate de magnésie, contenant aussi peu que possible d'acide libre, on ajoute de l'*acétate de soude* en excès, puis une goutte de *perchlorure de fer*, on obtient un précipité floconneux blanc jaunâtre de phosphate de peroxyde de fer; si on ajoute du perchlorure de fer en quantité suffisante pour obtenir une coloration rougeâtre, et si on fait bouillir, tout l'acide phosphorique et tout le peroxyde de fer se séparent sous forme d'un précipité brun floconneux de *phosphate de peroxyde de fer basique;* le liquide filtré contient du *chlorure de magnésium.* Si on mélange ce liquide, qui est incolore, avec de l'*ammoniaque* et du *phosphate de soude*, on obtient un précipité blanc cristallin de *phosphate ammoniaco-magnesien.* Celui-ci est facilement soluble dans l'acide acétique et les acides minéraux.

Si à une solution chlorhydrique de phosphate de magnésie, contenant peu d'acide, on ajoute de l'*acetate de soude* en excès, puis de l'*acétate d'uranium*, on obtient un précipité jaune de *phosphate d'uranium*, qui est insoluble dans l'acide acétique, mais soluble dans les acides minéraux.

Les solutions de phosphate de magnésie se comportent, en présence du *molybdate d'ammoniaque*, comme celles de tous les phosphates.

§ 26.

PHOSPHATE AMMONIACO-MAGNÉSIEN.

$(MgO)^2AzH^4O.PhO^5 + 12aq.$

État naturel : Il se dépose en cristaux dans l'urine et dans d'autres liquides en voie d'altération. On le trouve aussi assez fréquemment dans les excréments, et il est un élément de certains calculs urinaires.

Il constitue souvent des cristaux bien formés; les formes les plus fréquentes sont des combinaisons du prisme vertical rhomboïdal, qui ont une grande analogie avec le couvercle d'un cercueil [Fig. 59; voyez aussi *Funke*, atlas, pl. XIV, fig. 6 (selles cholériques), fig. 5 (selles typhoïdes), pl. XVII, fig. 5 (urine), pl. XVIII, fig. 2, 3, 4 et 5, et *Robin* et *Verdeil*, atlas, pl. VII, fig. 1 et 2 (formes les plus ordinaires), pl. VIII, fig. 1 (sel double provenant du résidu d'évaporation de l'urine)].

Préparé artificiellement, c'est une poudre blanche cristalline, donnant au toucher la sensation du sable, insoluble dans l'eau pure et dans l'eau ammoniacale, facilement soluble dans l'acide acétique et les acides minéraux. Chauffés, les cristaux se transforment, avec *dégagement d'ammoniaque*, en *pyrophosphate de magnésie* $[(MgO)^2PhO^5]$.



Fig. 39. — Phosphate ammoniaco-magnésien, octaèdres d'oxalate de chaux (*a*) et prismes d'urate de soude groupés en étoiles (sédiment d'une urine en fermentation alcaline avancée.)

Le sel double est précipité des solutions acides par les alcalis.

Recherche. La recherche du phosphate ammoniaco-magnésien dans les liquides, comme l'urine, les excréments diarrhéiques, etc., est toujours basée sur l'examen microscopique des cristaux très-caractéristiques et sur la manière dont ceux-ci se comportent en présence des dissolvants.

On indiquera plus loin comment on procède à la recherche du phosphate ammoniaco-magnésien dans les calculs urinaires et les concrétions.

§ 27.

FLUORURE DE CALCIUM : CaFl.

État naturel : Il se trouve en petite quantité dans les os et dans les dents, notamment dans l'émail de ces dernières. On en rencontre des traces dans le sang et dans le lait.

Préparé artificiellement, il constitue une poudre blanche, grenue, décrépitant sous l'influence de la chaleur, ne fondant qu'à une température élevée, insoluble dans l'eau, assez difficilement soluble dans l'acide chlorhydrique bouillant.

Si dans un creuset de platine on arrose un peu de fluorure de calcium avec de l'*acide sulfurique concentré*, et si l'on chauffe, il se dégage, avec effervescence, du *gaz acide fluorhydrique*, reconnaissable à son odeur piquante, à sa causticité, au nuage blanc qu'il forme dans l'air, ainsi qu'à la propriété qu'il possède d'attaquer le verre. On constate cette dernière propriété (qui est la réaction la plus sensible) de la manière suivante :

On couvre le creuset de platine avec un verre de montre dont le côté convexe est muni d'une couche de cire fondue et sur laquelle on fait un dessin avec une pointe fine, de façon à aller jusqu'à la surface du verre. On remplit d'eau la cavité du verre de montre, et on chauffe avec précaution le creuset contenant le mélange de fluorure de calcium et d'acide sulfurique. Si au bout d'une demi-heure on enlève l'enduit de cire, on voit le dessin nettement gravé sur le verre.

Si l'on mélange un peu de fluorure de calcium avec du verre en poudre ou avec de la silice, si l'on ajoute de l'*acide sulfurique concentré*, et si on chauffe, il se dégage du *fluorure de silicium* qui a une odeur piquante et répand à l'air d'abondantes fumées blanches; en outre, ce gaz, conduit dans l'eau, se décompose en donnant lieu à un dépôt de silice gélatineuse.

Pour produire ces réactions, il est nécessaire d'employer un acide sulfurique parfaitement pur, exempt surtout d'acide fluorhydrique.

§ 28.

SULFATES ALCALINS.

Sulfate de potasse : $(KO)^2, S^2O^6$. Sulfate de soude : $(NaO)^2, S^2O^6$.

État naturel : Ils se rencontrent dans l'urine et dans la cendre des liquides et des tissus animaux, excepté dans celle du lait, de la bile et du suc gastrique.

Les sulfates alcalins sont cristallisables, ils fondent assez facilement lorsqu'on les chauffe, mais ils ne se volatilisent pas.

Si l'on les chauffe avec du *carbonate de soude* sur le charbon à la flamme intérieure du chalumeau, il se forme une masse jaune gris de *sulfure de sodium*, qui, humectée avec de l'eau et posée sur une lame polie d'argent, produit sur celle ci une tache noire de *sulfure d'argent*, et qui dégage de l'*hydrogène sulfuré* lorsqu'on l'arrose avec un acide.

Les sulfates alcalins se dissolvent facilement dans l'eau (le sulfate de potasse est moins soluble que le sulfate de soude), si les sels sont neutres, les solutions le sont également. Ils sont insolubles dans l'alcool.

Leurs solutions aqueuses se comportent comme il suit ;

Le *chlorure de baryum* produit dans les solutions, même les plus étendues des sulfates alcalins, un précipité blanc, lourd, finement pulvérulent de *sulfate de baryte*. Ce dernier est complétement insoluble dans l'eau, l'acide chlorhydrique étendu et dans l'acide azotique Si les liqueurs ne renferment que des traces de sulfates, on ne voit apparaître qu'un trouble et le précipité ne se dépose qu'au bout d'un temps assez long.

Le *chlorure de calcium* ne précipite pas les solutions étendues des sulfates alcalins ; mais dans les liqueurs concentrées il se produit un précipité blanc cristallin de *sulfate de chaux* soluble dans beaucoup d'eau.

L'*acetate de plomb* donne un précipité blanc, lourd de *sulfate de plomb*, difficilement soluble dans l'acide azotique étendu, mais se dissolvant complétement dans l'acide chlorhydrique bouillant.

§ 29.

SULFATE DE CHAUX : $(CO^2),S^2O^6+4aq$.

État naturel : On en aurait trouvé de petites quantités dans le sang, dans le suc pancréatique, dans les excréments, dans les os rachitiques, dans certains calculs biliaires et dans les cartilages du squelette des *squales*.

On n'observe généralement des cristaux de sulfate de chaux que dans les produits de décomposition chimique des substances *animales* et on en trouve assez souvent notamment dans les préparations alcooliques animales, principalement dans celles d'animaux marins inférieurs.

Il se présente sous forme d'une poudre cristalline blanche, quelquefois aussi en cristaux bien formés, appartenant au système clinorhombique, transparents et offrant une double réfraction. Le sulfate de chaux est difficilement soluble dans l'eau (1 partie exige 500 parties d'eau), complétement insoluble dans l'alcool. Il est plus soluble dans les acides minéraux (acides chlorhydrique et azotique) que dans l'eau. Chauffé, il perd son eau de cristallisation et il fond au rouge en une masse qui se solidifie en prenant la forme cristalline.

Mélangé avec du *carbonate de soude* et chauffé à la flamme intérieure du chalumeau, le sulfate de chaux se comporte comme les sulfates alcalins ; il donne du *sulfure de sodium*.

Les solutions aqueuses du sulfate de chaux se comportent comme il suit :

Le *chlorure de baryum* donne un précipité finement pulvérulent de *sulfate de baryte* qui se dépose lentement.

L'*oxalate d'ammoniaque* occasionne un trouble et donne lieu à la formation d'un précipité blanc cristallin d'*oxalate de chaux*.

L'*alcool* sépare le sulfate de chaux de ses dissolutions aqueuses sous forme d'un précipité cristallin.

Les cristallisations microscopiques du sulfate de chaux sont très-caractéristiques. Ce sont des combinaisons des prismes rhombiques droits et obliques. Les cristaux hémitropes sont très-fréquents ; dans ceux ci l'angle des pointes $=52°56'$, et l'angle rentrant $=105°52'$. Mais quelquefois le sulfate de chaux se présente au microscope sous forme d'aiguilles capillaires disposées en faisceaux rayonnés et de masses globuleuses également composées de fines aiguilles. Voyez *Robin* et *Verdeil*, atlas, pl. VI, *fig.* 1 (sulfate de chaux du suc pancréatique en putréfaction.)

§ 30.

CARBONATES ALCALINS.

$(KO)^2C^2O^4$: Carbonate neutre de potasse.	$(NaO)^2C^2O^4$: Carbonate neutre de soude.
KO, HO, C^2O^4 : Carbonate acide de potasse.	NaO, HO, C^2O^4 : Carbonate acide de soude.

État naturel : Ils se trouvent très-fréquemment dans la cendre des substances animales, dans le sang et dans l'urine des herbivores, dans le sang

des omnivores, dans l'urine humaine après l'ingestion de sels alcalins neutres à acides végétaux, dans la lymphe et dans la salive parotidienne du cheval.

Les carbonates alcalins neutres et acides sont cristallisables (le carbonate neutre de potasse cristallise difficilement) et incolores ; les carbonates *acides* perdent leur acide carbonique libre et se transforment en sels neutres, lorsqu'on les abandonne au contact de l'air, mais l'acide disparaît avec plus de rapidité quand on chauffe les sels ou qu'on fait bouillir les dissolutions de ceux-ci. Chauffés, ils fondent plus ou moins facilement (le carbonate de soude fond plus difficilement que le carbonate de potasse), mais lorsqu'ils son neutres ils ne perdent pas leur acide carbonique, même à une forte chaleur rouge. Les carbonates alcalins neutres ont une saveur âcre et légèrement caustique, et une réaction fortement alcaline, les carbonates acides une saveur salée et une réaction faiblement alcaline. Ils perdent en partie leur eau de cristallisation lorsqu'on les abandonne au contact de l'air (carbonate de soude).

Les carbonates alcalins sont tous plus ou moins facilement solubles dans l'eau, le carbonate neutre de potasse est même déliquescent ; ils sont, au contraire, difficilement solubles dans l'alcool.

Les carbonates alcalins, comme tous les carbonates en général, sont décomposés par tous les *acides minéraux* solubles dans l'eau, ainsi que par un grand nombre d'*acides organiques*, et leur acide carbonique se dégage avec effervescence. Si on conduit ce dernier gaz dans de l'*eau de chaux*, celle-ci est troublée et rendue laiteuse par le *carbonate de chaux* qui se sépare. Le gaz acide carbonique qui se dégage est inodore et il rougit le papier de tournesol d'une manière passagère.

L'*eau de chaux* et l'*eau de baryte*, ajoutées en excès dans les solutions aqueuses des carbonates alcalins, donnent un précipité de *carbonate de chaux* ou de *baryte*, insoluble dans l'eau, soluble dans l'eau chargée d'acide carbonique et qui se dissout dans les acides forts avec effervescence.

Le *chlorure de calcium* et le *chlorure de baryum* donnent des précipités de *carbonate de chaux* et de *carbonate de baryte*, immédiatement avec les carbonates alcalins neutres et seulement après ébullition avec les carbonates alcalins acides en solutions étendues.

Les solutions des carbonates alcalins sont précipitées par la plupart des sels des *métaux lourds*.

En présence du *chlorure de platine* et de l'*acide tartrique*, les solutions du carbonate de potasse se comportent comme celles du chlorure de potassium et de tous les autres sels potassiques. Seulement la solution du carbonate de potasse doit, avant l'addition du chlorure de platine, avoir été mélangée avec de l'*acide chlorhydrique*, jusqu'à expulsion de l'acide carbonique. Le carbonate de potasse colore en *violet* la flamme de l'alcool et la flamme non éclairante de la lampe à gaz ; au *spectroscope*, il offre les raies caractéristiques des sels de potasse. (Voyez § 19.)

Le carbonate de soude colore en *jaune intense* la flamme de l'alcool et de

à lampe à gaz et, au *spectroscope*, il se comporte comme les autres sels de soude (voyez § 18.)

§ 31.

CARBONATE DE CHAUX : $(CaO)^2C^2O^4$.

État naturel : Il se rencontre dans les os et les dents, dans l'urine des herbivores, dans la salive parotidienne du cheval, dans la coquille des œufs des oiseaux et des amphibies écailleux, dans les concrétions calcaires de différents organes des vertébrés inférieurs, dans les dépôts calcaires d'un grand nombre d'invertébrés, enfin dans un grand nombre de concrétions, comme les otolithes, les tubercules crétacés, les ossifications, etc. Dans les cas où, comme dans l'urine et la salive, il se rencontre dissous, il est maintenu dans cet état par de l'acide carbonique libre.

Le carbonate de chaux solide se rencontre soit amorphe, soit cristallisé. Cristallisé, il forme la majeure partie des otolithes, et se dépose comme sédiment dans l'urine et dans la salive des herbivores. (Voyez *Funke*, atlas, pl. I, *fig.* 1, 2 et 3, *Robin* et *Verdeil*, atlas, pl. II, *fig.* 2; pl. III, *fig.* 2, pl. IV.

Le carbonate de chaux cristallisé, qui se rencontre dans l'organisme animal, se présente en cristaux rhomboédriques plus ou moins réguliers (de la forme de l'*arragonite*). Chauffé, il ne fond pas; au rouge, il perd peu à peu son acide carbonique et se transforme en une masse blanche, amorphe, brunissant fortement le papier de curcuma (chaux caustique). Le carbonate de chaux est insoluble dans l'eau distillée, mais soluble dans l'eau chargée d'acide carbonique, dans laquelle il se transforme en *bicarbonate de chaux* soluble. Le carbonate de chaux fraîchement précipité se dissout plus facilement dans l'eau contenant de l'acide carbonique, ainsi que lorsque le liquide est chargé d'un excès de ce gaz. Les *acides minéraux*, ainsi que les *acides organiques forts*, le décomposent en expulsant son acide carbonique et en donnant naissance à un sel calcaire de l'acide employé.

Si l'on arrose du carbonate de chaux avec de l'*acide chlorhydrique*, le sel se dissout avec effervescence en donnant un liquide clair; l'acide carbonique qui se dégage est inodore et, dirigé dans de l'*eau de chaux* ou de *l'eau de baryte*, il donne un précipité blanc de *carbonate de chaux* ou *de baryte*.

Si on neutralise la solution obtenue avec de l'*ammoniaque* et si on ajoute de l'*oxalate d'ammoniaque*, on obtient un précipité blanc cristallin d'*oxalate de chaux*. Celui-ci est insoluble dans l'acide acétique, mais soluble dans les acides minéraux. Si on mélange la solution chlorhydrique avec des *carbonates alcalins* en excès, le *carbonate de chaux* se sépare de nouveau sous forme d'un précipité amorphe, volumineux, qui, au bout d'un long séjour dans le liquide, devient cristallin.

Si on neutralise la solution chlorhydrique avec de l'*ammoniaque* et si on ajoute du *phosphate de soude*, on obtient un précipité blanc de *phosphate de chaux*, soluble dans les acides minéraux et dans l'acide acétique.

Si l'on évapore à siccité la solution chlorhydrique, si on arrose le résidu

avec de l'esprit-de-vin et si on allume celui-ci, la flamme offre une couleur *rouge jaune* intense. Un échantillon du résidu, introduit sur l'anneau d'un fil de platine dans la flamme non éclairante de la lampe à gaz, colore celle-là en rouge jaune. Examinée au *spectroscope*, la flamme de la chaux offre un spectre avec un grand nombre de raies, dont deux, la raie *verte* β et la raie *jaune orange* intense α, sont surtout caractéristiques.

§ 32.

CARBONATE DE MAGNÉSIE $(MgO)^2C^2O^4$.

État naturel : Il accompagne plus ou moins constamment le carbonate de chaux dans les dépôts calcaires des vertébrés et dans les concrétions animales qui se composent en majeure partie de carbonates terreux. Il se rencontre, en général, en assez faible quantité. L'urine des herbivores est le liquide qui en renferme le plus, et il s'y dépose sous forme de sédiment.

Préparé artificiellement, il constitue une poudre blanche, poreuse amorphe ou de petits prismes $[(MgO)^2C^2O^4+6aq]$. il est infusible, il perd au rouge son acide carbonique et se transforme en magnésie. Le carbonate de magnésie se comporte, en présence des dissolvants, comme le carbonate de chaux. Comme ce dernier, il se décompose au contact des *acides* en perdant son acide carbonique; si l'on emploie de l'*acide chlorhydrique*, de l'*acide azotique* ou de l'*acide sulfurique*, on obtient une solution claire qui contient le sel magnésien de l'acide employé.

Si l'on sursature par l'*ammoniaque* les solutions aussi neutres que possible, une partie de la magnésie est précipitée sous forme d'*hydrate de magnésie* gélatineux, tandis qu'une autre partie reste en dissolution et donne naissance à un sel double en s'unissant avec le sel ammoniacal formé. Mais si la solution était *très-acide*, l'ammoniaque ne produit pas de précipité, même si elle est ajoutée jusqu'à sursaturation.

Les *lessives de potasse* et de *soude* donnent un précipité gélatineux d'*hydrate de magnésie* ; celui-ci se redissout lorsqu'on ajoute une quantité suffisante de *chlorure d'ammonium.*

Le *carbonate de potasse*, ajouté en excès, donne un précipité blanc de *carbonate de magnésie basique.*

Si on mélange la solution avec une quantité suffisante de *chlorure d'ammonium*, puis avec du *carbonate d'ammoniaque*, le liquide reste clair, même à l'ébullition.

Si on ajoute à la solution du *phosphate de soude* et ensuite de l'*ammoniaque en excès*, il se produit, même si les solutions sont très-étendues, un précipité blanc cristallin de *phosphate ammoniaco-magnésien.*

Si on chauffe à l'aide du chalumeau du carbonate de magnésie dans une petite cavité faite dans le charbon, si on humecte l'essai avec une *solution de cobalt*, et si on chauffe de nouveau fortement et uniformément, la masse prend une couleur *rouge chair clair*.

§ 33.

CARBONATE D'AMMONIAQUE ET AMMONIAQUE LIBRE.

AzH^3	$2[(AzH^4O)^2C^2O^4].C^2O^4.$
Ammoniaque libre.	Carbonate d'ammoniaque.

État naturel : Il paraît que dans le sang et dans d'autres liquides séreux, on trouve de l'ammoniaque *libre* provenant de la décomposition de sels ammoniacaux. Le carbonate d'ammoniaque se rencontre dans l'air expiré et dans la sueur. Il se forme constamment de grandes quantités de carbonate d'ammoniaque dans la putréfaction de l'urine, des autres liquides animaux et des tissus. A l'état pathologique, on en trouve dans le sang des urémiques et des cholériques, dans l'urine qui a longtemps séjourné dans la vessie par suite de rétention, et quelquefois dans le suc gastrique. L'urine normale fraîchement émise contient aussi probablement de l'ammoniaque combinée à l'acide urique.

L'*ammoniaque libre* est un gaz incolore, extrêmement soluble dans l'eau, d'une odeur pénétrante et d'une réaction fortement alcaline. La solution aqueuse a l'odeur du gaz, une saveur et une action caustiques, une réaction fortement alcaline et lorsqu'on l'abandonne longtemps à elle-même ou lorsqu'on la chauffe, elle perd toute son ammoniaque. Au contact de vapeurs acides (acide chlorhydrique, acide acétique, etc.), l'ammoniaque donne naissance à des fumées blanches. Si on neutralise de l'ammoniaque par l'acide chlorhydrique, et si on évapore à une douce chaleur, on obtient comme résidu du chlorure d'ammonium, qui en présence des réactifs se comporte comme il est indiqué § 20.

Le *carbonate d'ammoniaque* est une masse cristalline blanche, transparente, qui a l'odeur de l'ammoniaque caustique, qui s'effleurit à l'air et se volatilise complétement à une douce chaleur. Le carbonate d'ammoniaque se dissout dans l'eau, en donnant un liquide offrant une odeur ammoniacale, une saveur caustique et une réaction fortement alcaline. Les acides décomposent le carbonate d'ammoniaque ; l'acide carbonique est expulsé, et il se forme un sel ammoniacal de l'acide employé. Les solutions de ce dernier sel se comportent comme les solutions des sels ammoniacaux en général. Voyez § 20.

Chauffé avec de l'*hydrate de chaux*, de *potasse* ou de *soude*, le carbonate d'ammoniaque donne de l'ammoniaque libre, reconnaissable à son odeur, etc.

Les *moindres traces* d'ammoniaque libre ou carbonatée peuvent être découvertes de la manière suivante :

Si l'on mélange une solution aqueuse claire qui contient une trace d'ammoniaque libre ou carbonatée, avec quelques gouttes de *bichlorure de mercure*, il se forme un précipité blanc de *bichlorure de mercure-ammonium* (AzH^2Hg^2Cl). Si la solution est très-étendue, le liquide reste clair ; mais si on ajoute ensuite quelques gouttes d'une solution de *carbonate de soude*, la

liqueur devient trouble ou opalescente, même si on étend encore plus la liqueur.

En présence du réactif de *Nessler* (voyez § 14, *f.* 2), les solutions de l'ammoniaque libre et carbonatée se comportent comme celles des sels ammoniacaux en général.

Si l'on fait agir de l'air ou des vapeurs, ne contenant qu'une trace d'ammoniaque libre ou carbonatée, sur du *papier d'hématoxyline* (voyez § 14, *f.* 3) ou si l'on fait passer cet air à travers une *solution d'hématoxyline*, le papier ou la solution prend immédiatement une coloration rougeâtre ou rouge. Du papier d hématoxyline plongé dans une solution, qui ne contient que des traces d'ammoniaque libre ou carbonatée, se colore de la même manière.

Recherche de petites quantités d'ammoniaque dans l'air expiré. — L'appareil représenté par la figure 40 est très-convenable pour cette opération.

Il se compose d'un tube de verre long de 56 à 58 centimètres et d'un diamètre de 1 centimètre à 1 centimètre et demi, qui porte sur une de ses moitiés plusieurs renflements globuleux, et qui est courbé à peu près en son milieu ; la branche *a* contient les renflements et son extrémité libre est un peu recourbée sous un angle obtus ; l'autre branche *c* est cylindrique dans toute son étendue, et elle est munie à son extrémité *d* d'une embouchure en métal. L'appareil est rempli à peu près jusqu'en *e* avec de l'acide chlorhydrique concentré, qui sert pour l'absorption de l'ammoniaque ; avant de verser l'acide, il faut avoir soin de s'assurer s'il ne renferme pas d'ammoniaque. On applique bien exactement l'embouchure sur la bouche d'une personne et on lui fait faire environ 12 ou 15 expirations à travers l'appareil, puis on retire celui-ci, on verse l'acide chlorhydrique dans une capsule de porcelaine, on lave une couple de fois avec de l'eau, on évapore à sec au bain-marie, on arrose le résidu avec une solution de chlorure de platine pur en excès, on évapore de nouveau et l'on épuise avec un mélange d'éther et d'alcool. Si l'air expiré contenait de l'ammoniaque, celle-ci reste non dissoute sous forme de chlorure de platine et d'ammoniaque avec ses propriétés caractéristiques.

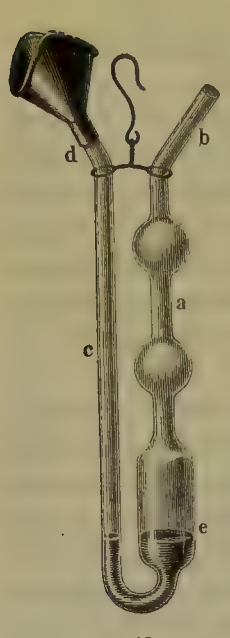


Fig. 40.

Mais on peut aussi introduire dans l'appareil du réactif de *Nessler* ou une solution d'hématoxyline, et l'on reconnait alors la présence de l'ammoniaque aux réactions caractéristiques déjà décrites précédemment.

§ 34.

ACIDE CHLORHYDRIQUE : HCl.

État naturel : Jusqu'à présent, il n'a été trouvé que dans le suc gastrique de l'homme et des mammifères, ainsi que dans le produit sécrété par les glandes salivaires du *Dolium galea.*

C'est un gaz acide, coercible, donnant au contact de l'air des fumées blanches, extrêmement soluble dans l'eau. La solution aqueuse a une saveur et une réaction fortement acides, elle fume au contact de l'air, lorsqu'elle est très-concentrée, et si on la chauffe, elle perd une grande partie de l'acide. Elle décompose les carbonates avec effervescence, et elle dissout le *zinc* et le *fer* en dégageant de l'*hydrogène.*

En présence de l'*azotate d'argent*, de l'*acétate de plomb* et de l'*azotate de protoxyde de mercure*, les solutions aqueuses de l'acide chlorhydrique se comportent comme celles du chlorure de sodium et du chlorure de potassium (voyez §§ 18 et 19).

Si à de l'acide chlorhydrique on ajoute du *peroxyde de manganèse* et si on chauffe, il se dégage du *gaz chlore*, reconnaissable à sa couleur jaune verdâtre, à son odeur suffocante et à son action décolorante. Si par exemple on introduit dans le gaz qui se dégage une bande de papier de tournesol humide, ce dernier est décoloré.

35.

ACIDE SULFURIQUE : $(HO)^2 S^2O^6$.

Etat naturel : Étendu, on le trouve dans le produit des glandes salivaires et des glandes gastriques du *Dolium galea*, ainsi que dans les glandes salivaires de plusieurs autres gastéropodes.

C'est un liquide lourd, huileux, limpide, qui carbonise les substances organiques, et qui se mêle avec l'eau en toutes proportions, en donnant lieu à une forte élévation de température. Il a une saveur et une réaction fortement acides, et il décompose les carbonates alcalins avec effervescence. Chauffé sur une lame de platine, il se volatilise sans résidu.

L'acide sulfurique étendu dissout le *zinc* et le *fer* avec dégagement d'hydrogène.

L'acide sulfurique concentré dissout à chaud le *mercure* et le *cuivre*, et la réaction est accompagnée d'un dégagement d'*acide sulfureux.*

En présence du *chlorure de baryum*, du *chlorure de calcium* et de l'*acétate de plomb*, l'acide sulfurique étendu se comporte comme la solution aqueuse des sulfates alcalins (voyez § 28).

§ 36.

ACIDE SILICIQUE (SILICE) : SiO^2.

État naturel : On en trouve des traces dans la cendre du sang, de la bile, des œufs, de l'urine, et une plus grande quantité dans la cendre de poils et des plumes. Il forme le principal élément de la carapace de certains infusoires, des *bacillaires* notamment.

Tel qu'on l'observe lorsqu'on analyse la cendre des matières que l'on vient de nommer, l'acide silicique se présente sous forme d'une poudre blanche, offrant au toucher la sensation du sable, inodore, insipide, et tout à fait infusible et fixe, même dans la flamme du chalumeau la plus chaude. Il est insoluble dans l'eau et les acides, même dans l'eau régale ; à l'état cristallin, il est aussi insoluble dans les alcalis caustiques ou carbonatés. Mais sous ces deux formes, il se dissout dans l'acide fluorhydrique.

Si on fond de la silice avec quatre parties d'un mélange de *carbonate de soude* et de *carbonate de potasse*, il se dégage de l'*acide carbonique*, et on obtient un liquide huileux, qui se solidifie par le refroidissement. Si l'on traite par l'eau la masse fondue refroidie, la majeure partie de la silice se dissout à l'état de silicate alcalin. Si on neutralise complétement cette solution avec de l'*acide chlorhydrique*, il se sépare de la silice hydratée sous forme d'un précipité gélatineux, qui se dissout facilement dans un excès d'acide chlorhydrique. Si la solution était très-étendue, il peut facilement arriver que l'acide chlorhydrique ne donne pas de précipité. Mais si on évapore la liqueur complétement à sec, si l'on chauffe le résidu, jusqu'à élimination complète de l'acide chlorhydrique, si ensuite on humecte avec de l'acide chlorhydrique, et si on fait bouillir avec de l'eau, toute la silice reste sous forme d'une poudre blanche, complétement insoluble.

Si on mélange de la silice avec du *spath fluor*, si on ajoute de l'*acide sulfurique concentré*, et si on chauffe, il se dégage du *fluorure de silicium* ($SiFl^3$), reconnaissable aux fumées blanches qu'il répand à l'air, à son odeur pénétrante et à la propriété qu'il possède de se décomposer en donnant un dépôt de silice gélatineuse, lorsqu'on le conduit dans de l'eau.

En fondant de l'acide silicique avec du *carbonate de soude* sur l'anneau du fil de platine, il se forme une sorte d'*écume* dans la perle en fusion, par suite du dégagement d'acide carbonique ; la perle *chaude* est limpide, si la silice était pure.

Si l'on fond de l'acide silicique avec le *sel de phosphore* sur l'anneau du fil de platine, la silice insoluble dans le sel de phosphore nage çà et là dans la perle limpide sous forme d'une masse transparente (*squelette de silice*).

Recherche. — Si l'on veut effectuer la recherche de la silice dans la cendre des matières animales, on peut suivre deux méthodes différentes :

1. Dans un petit ballon on introduit la cendre, exempte autant que possible de charbon, et on la chauffe avec de l'acide chlorhydrique, jusqu'à ce qu'elle soit désagrégée. On fait ensuite tomber le liquide avec le résidu, sans filtrer, dans une petite capsule de porcelaine, on évapore à siccité au bain-marie, on chauffe encore pendant quelque temps un peu plus fort, on laisse refroidir, on humecte le résidu avec quelques gouttes d'acide chlorhydrique, on laisse agir l'acide quelques minutes, on arrose avec de l'eau, et l'on chauffe à l'ébullition. Si la cendre essayée renfermait de la silice, celle-ci reste sous forme d'une poudre terreuse, incolore, craquant entre les dents.

2. On mélange la cendre avec un excès de carbonate potasso-sodique *pur* et on fond dans un creuset de platine, jusqu'à ce que la masse soit en fusion tranquille et s'écoule limpide. On laisse refroidir, on traite la masse fondue par l'acide chlorhydrique étendu, on évapore à sec au bain de sable la solution versée dans une capsule de platine et l'on procède comme précédemment.

§ 37.

PEROXYDE DE FER : Fe^2O^3.

État naturel : Il se rencontre en si grande quantité dans la cendre du sang et des globules sanguins, que cette cendre offre une coloration brun rouge ; il est en plus faible proportion dans la cendre de tous les tissus traversés par des vaisseaux sanguins. On le trouve en outre dans la cendre des poils et des plumes, dans le blanc et le jaune de l'œuf de la poule, dans le chyle, la lymphe, la bile, dans les calculs biliaires, dans le pigment de la choroïde, dans le lait et dans l'urine ; ces derniers liquides n'en renferment que des traces. A l'état pathologique, on en rencontre quelquefois dans les poumons des hommes, qui sont exposés à respirer la poussière du colcothar (peroxyde de fer rouge) employé dans les glaceries pour le polissage, et comme matière colorante dans la fabrication de la baudruche.

C'est une poudre rouge brun, qui à l'état d'hydrate (Fe^2O^3, 3HO) est d'un brun pur. Le peroxyde de fer est infusible, fixe, et il devient plus foncé lorsqu'on le chauffe. A chaud il se dissout dans les *acides chlorhydrique, azotique* et *sulfurique*, avec lesquels il donne des liquides jaune brun. Il est insoluble dans l'eau.

Dans la flamme d'oxydation il colore la *perle de borax* en *jaune* ou en *rouge foncé*. Dans la flamme de réduction cette couleur passe au vert bouteille.

L'*hydrogène sulfuré* donne dans les solutions acides du peroxyde de fer un trouble blanc produit par un dépôt de soufre, et en même temps le peroxyde passe à l'état de protoxyde.

Dans les dissolutions préalablement neutralisées, le *sulfure d'ammonium* donne un précipité noir de *sulfure de fer* (FeS), soluble dans les acides chlorhydrique et azotique, insoluble dans un excès de sulfure d'ammonium. Si les liqueurs sont fortement étendues, elles se colorent d'abord en vert

noirâtre, et des flocons noirs ne se déposent qu'au bout d'un temps assez long.

La *potasse*, ainsi que l'*ammoniaque* précipitent de l'*hydrate de peroxyde de fer* floconneux, brun clair, insoluble dans les alcalis, soluble dans les acides.

Le *ferrocyanure de potassium* produit, même si les liqueurs sont très-étendues, un précipité de *bleu de Berlin* ou de *ferrocyanure de fer* (Fe^4Cfy^3) d'un beau bleu foncé. Ce précipité est insoluble dans l'acide chlorhydrique, mais par ébullition avec une lessive de potasse il se décompose en cyanure de potassium, qui se dissout, et en hydrate de peroxyde de fer, qui se sépare.

Le *ferricyanure de potassium* colore en brun rouge foncé les dissolutions du peroxyde de fer, mais ne donne pas de précipité.

Le *sulfocyanure de potassium* produit dans les solutions *acides* du peroxyde de fer, même si elles sont très-étendues, une coloration rouge sang intense. Lorsque la solution ne renferme que des traces minimes de peroxyde de fer, la coloration rougeâtre est cependant encore évidente, si l'on place le vase contenant le liquide sur une feuille de papier blanc et si on regarde dans l'intérieur de haut en bas. (Cette réaction est extrêmement sensible.)

§ 38.

PHOSPHATE DE PEROXYDE DE FER : $Fe^2O^3, PhO^5 + 4aq$.

État naturel : On admet sa présence dans la cendre des différents tissus glandulaires, ainsi que dans celle du sang.

C'est une poudre terreuse, blanc jaunâtre, infusible, mais qui devient plus foncée lorsqu'on la chauffe ; elle est insoluble dans l'eau, dans les alcalis et dans l'acide acétique, soluble dans les acides minéraux.

Le *sulfure d'ammonium* produit dans les solutions acides du phosphate de peroxyde de fer, un précipité noir de *sulfure de fer* (FeS), mélangé avec du soufre séparé du réactif. Il reste dans la solution du *phosphate d'ammoniaque*.

La *potasse* et l'*ammoniaque*, ajoutées dans les solutions du phosphate de peroxyde de fer, séparent ce sel inaltéré, sous forme d'un précipité gélatineux blanc jaunâtre.

Si à une dissolution chlorhydrique du phosphate de peroxyde de fer contenant aussi peu d'acide chlorhydrique que possible, on ajoute de l'*acétate de soude* en excès, du phosphate de peroxyde de fer se sépare sous forme d'un précipité floconneux blanc jaunâtre.

En présence de l'*hydrogène sulfuré*, du *ferrocyanure de potassium*, du *ferricyanure de potassinm* et du *sulfocyanure de potassium*, ainsi que dans la perle de borax, le phosphate de peroxyde de fer se comporte comme le peroxyde de fer.

En présence du *molybdate d'ammoniaque*, il réagit comme tous les phosphates. (Voyez § 21.)

Recherche du peroxyde de fer et du phosphate de peroxyde de fer dans la cendre des substances animales. — On peut facilement s'assurer de la présence de l'oxyde de fer dans les cendres des substances animales en procédant de la manière suivante : on traite celles-là par l'acide chlorhydrique étendu, on filtre la solution obtenue, on fait bouillir avec quelques gouttes d'acide azotique et l'on essaye une partie de la liqueur par le sulfocyanure de potassium, l'autre partie par le ferrocyanure. S'il n'y a que des traces d'oxyde de fer, le liquide se colore en vert bleu avec le dernier réactif ; mais au bout de quelque temps il se dépose des flocons bleus de bleu de Berlin. Si tout l'oxyde de fer de la cendre, ou une partie seulement, est combiné à l'acide phosphorique, on procède comme il suit pour la détermination du phosphate de peroxyde de fer : on mélange la solution chlorhydrique de la cendre avec de l'ammoniaque, jusqu'à ce que le précipité qui prend naissance ne disparaisse plus complétement par agitation, puis on ajoute de l'acétate d'ammoniaque et une quantité d'acide acétique libre suffisante pour que le liquide ait une réaction nettement acide. Si la cendre contenait du phosphate de peroxyde de fer, celui-ci se sépare sous forme d'un précipité blanc jaunâtre, que l'on peut isoler par filtration et essayer comme précédemment. S'il y avait dans la cendre du phosphate de chaux, le précipité pourrait contenir du pyrophosphate de chaux difficilement soluble dans l'acide acétique. Le liquide filtré, séparé du précipité, renferme le peroxyde de fer non combiné avec l'acide phosphorique, et il peut être essayé d'après les indications du § 37.

§ 39.

PROTOCHLORURE DE FER : FeCl.

État naturel : Sa présence a été indiquée dans le suc gastrique, où il se trouverait en dissolution.

Il se présente sous forme de cristaux limpides, vert pâle, avec quatre équivalents d'eau de cristallisation ; il est très-soluble dans l'eau, avec laquelle il donne un liquide vert pâle. A l'air il s'oxyde peu à peu et se colore en brunâtre. Chauffé, il se transforme en peroxyde de fer avec dégagement d'acide chlorhydrique.

Les solutions de protochlorure de fer se comportent comme il suit en présence des réactifs :

Le *sulfure d'ammonium* précipite du *sulfure de fer* (FeS) noir, facilement soluble dans les acides minéraux et qui, exposé humide au contact de l'air, s'oxyde et se colore en brun rouge.

La *potasse* et l'*ammoniaque* précipitent de l'*hydrate de protoxyde de fer* (FeO, HO) sous forme d'une masse tout d'abord presque blanche, mais se colorant bientôt en vert brun sale, et finalement en brun rouge. La pré-

sence des acides organiques non volatils, celle de l'acide lactique par exemple, s'oppose à la formation du précipité.

Le *ferrocyanure de potassium* donne un précipité blanc bleuâtre de *ferrocyanure de fer et de potassium* (K, Fe^3, Cfy^2), qui devient promptement bleu foncé.

Le *ferricyanure de potassium* produit un précipité bleu foncé de *ferricyanure de fer* ($CfdyFe^3$), tout à fait semblable au bleu de Berlin. En présence de l'acide chlorhydrique et de la potasse, il réagit comme le bleu de Berlin.

L'*hydrogène sulfuré*, ainsi que le *sulfocyanure de potassium* se comportent négativement en présence des solutions de protochlorure de fer exemptes de perchlorure et de peroxyde.

Vis-à-vis de la perle de borax, le protochlorure de fer réagit comme le peroxyde de fer.

§ 40.

OXYDE DE MANGANÈSE.

État naturel : On le rencontre à côté du fer dans les cendres animales, et le plus souvent à l'état de faibles traces. On ne sait rien de certain relativement au degré d'oxydation, mais il se trouve généralement sous forme de peroxyde et d'acide manganique. Pour découvrir des traces de manganèse (et lorsqu'il s'agit de plus grandes quantités, on n'a pas affaire à des cendres animales), on fond avec deux ou trois parties de *carbonate de soude*, sur un fil de platine, dans la flamme *extérieure* de la lampe à gaz, une petite quantité de la cendre en poudre fine, ou bien on la chauffe à l'aide du chalumeau sur une lame de platine, dans la flamme d'oxydation. Dans les deux cas, l'essai offre, par suite du *manganate de soude* formé, une coloration *verte*, tant qu'il est chaud, et vert bleu après le refroidissement.

§ 41.

OXYDE DE CUIVRE : CuO.

État naturel : C'est un élément des cendres du sang de plusieurs animaux inférieurs, de différentes espèces de crabes et d'hélices ; c'est la cendre du sang du *Limulus cyclops* qui en renferme le plus ; on en trouve des traces, et dans ce cas il pénètre dans l'organisme par l'intermédiaire des aliments, des boissons, etc., dans le sang, le lait, le foie, la bile, et les calculs biliaires de l'homme, ainsi que dans l'œuf de la poule. Pour rechercher l'oxyde de cuivre contenu dans une cendre, on traite celle-ci par l'acide azotique étendu, on filtre et l'on concentre la solution par évaporation.

Si l'oxyde de cuivre n'est pas en quantité trop faible, la solution azotique concentrée possède une coloration bleuâtre.

La solution se comporte comme il suit :

Si la teneur en cuivre n'est pas trop petite, l'*hydrogène sulfuré* donne immédiatement un précipité brun noir de *sulfure de cuivre*, si la solution est très-étendue, il ne se produit d'abord qu'une coloration brunâtre.

La *potasse* forme, dans les solutions pas trop étendues, un précipité bleu d'*hydrate d'oxyde de cuivre*, qui, au bout d'un certain temps, et même à froid, devient noir; le même effet est produit immédiatement par l'ébullition. Ce phénomène est dû à la transformation de l'hydrate CuO,HO en un autre moins riche en eau, 3 CuO,HO. Dans les solutions très-étendues, cette réaction n'a pas lieu.

L'*ammoniaque*, ajoutée en petite quantité, donne, dans les solutions pas trop étendues, un précipité vert bleu qui se dissout dans le moindre excès du précipitant en un liquide d'un beau bleu d'azur. Si les solutions sont très-étendues, la coloration bleu d'azur apparaît immédiatement, et même lorsque la dilution est très-considérable, il se produit encore une coloration dans les points de contact des liquides. (Réaction très-sensible.)

Le *ferrocyanure de potassium* produit, dans les dissolutions modérément étendues, un précipité brun rouge de *ferrocyanure de cuivre* (Cu^2Cfy) ; si la liqueur est très-étendue, il ne se forme qu'une coloration rougeâtre. (Réaction extrêmement sensible.)

Si on verse la solution dans un creuset ou dans une petite capsule de platine, si on l'acidule, si elle n'est pas déjà acide, et si on plonge dans la dissolution un fil de fer poli, de manière que le platine et le fer se touchent en dehors du liquide, du cuivre métallique se précipite, sous forme d'un enduit rouge très-visible, sur la face interne du vase de platine.

La réaction est encore plus sensible si l'on procède à l'électrolyse avec l'appareil représenté par la figure 41.

Dans le vase A, rempli avec de l'acide sulfurique très-étendu, est fixé, au moyen d'un bouchon percé, le tube de verre B, dont l'orifice inférieur est exactement fermé par une membrane animale ou un morceau de papier-parchemin. Dans le vase se trouve, tout près du diaphragme, et fixé à un fil de platine, une lame de platine *a*. Le fil traverse un bouchon qui ferme l'orifice supérieur du tube, et il est attaché à une lame de zinc *b* qui descend presque jusqu'au fond du vase A. Lorsqu'on veut se servir de l'appareil, on remplit le tube B avec la solution dans laquelle on veut rechercher le cuivre, on le fait descendre dans le vase A, de manière que le liquide se trouve à peu près au même niveau dans les deux vases. On fait communiquer l'extrémité supérieure du fil de platine avec la lame de zinc, et le courant s'établit. La moindre trace de cuivre se dépose alors sur la lame de platine, et, après l'interruption du courant, on peut examiner le dépôt ; dans ce but, on place la lame de platine dans un peu d'acide azotique étendu, et l'on essaye par



Fig. 41.

les réactifs précédents la solution cuprique obtenue. Il est convenable de maintenir le courant pendant 12 heures au moins.

§ 42.

OXYDE DE PLOMB : PbO.

État naturel : on en trouve des traces, mais pas constamment, dans le sang, dans le foie et dans d'autres organes de l'homme ; il doit être regardé comme un principe accidentel, pénétrant dans l'organisme par l'intermédiaire des aliments, des boissons, etc.

Les solutions de l'oxyde de plomb se comportent comme il suit en présence des réactifs :

L'*hydrogène sulfuré* et le *sulfure d'ammonium* donnent un précipité noir de *sulfure de plomb*, PbS, insoluble dans l'acide chlorhydrique et les alcalis. Dans les solutions très-étendues, il ne se produit tout d'abord qu'une coloration brunâtre.

L'*acide sulfurique étendu* précipite du *sulfate de plomb* blanc, pulvérulent. Dans les solutions étendues, la précipitation n'a lieu qu'au bout de quelque temps. Il est avantageux d'ajouter un excès d'acide sulfurique, parce que le sulfate de plomb est encore plus difficilement soluble dans l'acide sulfurique dilué que dans l'eau. La réaction est encore plus sensible, si l'on concentre au bain de sable le liquide mélangé avec de l'acide sulfurique, et si l'on arrose le résidu avec de l'alcool.

Le *chromate de potasse* donne, dans les solutions de plomb pas trop étendues, un précipité jaune de *chromate de plomb* difficilement soluble dans l'acide azotique dilué.

L'*acide chlorhydrique* et les *chlorures métalliques* solubles ne précipitent que les solutions concentrées, avec lesquelles ils donnent du *chlorure de plomb* soluble dans beaucoup d'eau.

Recherche. — Lorsqu'il s'agit de découvrir des traces de plomb dans des matières animales, la méthode ordinairement employée pour l'incinération de celles-ci ne peut pas convenir, parce que, par suite de la haute température, le plomb réduit pourrait se volatiliser. Il faut alors carboniser les substances à une température aussi basse que possible et épuiser le charbon, ou bien détruire la partie organique de la substance par le chlorate de potasse et l'acide chlorhydrique. Dans les deux cas, les solutions filtrées sont concentrées, et, après refroidissement, soumises à l'électrolyse à l'aide de l'appareil représenté par la figure 41, ou bien on place les électrolytes dans le courant de quatre éléments de *Grove* ou de *Bunsen*. La catode et l'anode sont faites avec des lames de platine. Le plomb se dépose sur la catode. Après l'interruption du courant, la catode est placée dans de l'acide azotique étendu, et la solution ainsi obtenue est essayée avec l'hydrogène sulfuré, l'acide sulfurique étendu et le chromate de potasse.

DEUXIÈME GROUPE

MATIÈRES ALBUMINOÏDES PROPREMENT DITES

§ 43.

Les matières albuminoïdes se rencontrent dans l'organisme animal, soit dissoutes (dans l'eau, quelquefois par l'intermédiaire de certains sels), soit non dissoutes, et alors elles ont une organisation histologique, ou bien elles sont complétement amorphes et suspendues dans des liquides.

En dissolution, elles font partie des éléments les plus importants des fluides nutritifs (sang, chyle, lymphe, etc.), et, à l'état organisé, elles concourent à la formation de la plupart des tissus (sous forme de granules, de noyaux, de cellules, de fibres).

Toutes se composent de carbone, d'hydrogène, d'azote et d'oxygène dans des proportions sensiblement les mêmes pour chacune d'elles; elles renferment en outre de petites quantités de soufre et de phosphore.

Elles ne sont ni acides, ni basiques; elles ne sont pas volatiles.

La modification soluble se transforme quelquefois d'elle-même, lorsqu'elle est soustraite à l'influence vitale, en la modification insoluble, ou bien elle peut être changée en celle-ci artificiellement (par ébullition, par les acides minéraux, même par l'acide acétique).

Les solutions aqueuses dévient à gauche le rayon de lumière polarisé.

Fraîchement précipitées, elles sont blanches, floconneuses, grumeleuses, inodores et insipides, sans réaction sur les couleurs végétales, et elles se présentent au microscope sous forme d'un coagulum grenu amorphe. Lorsqu'elles sont sèches et pures, elles sont jaunâtres, transparentes comme la corne, réductibles en une poudre blanc jaunâtre, inodores et insipides, insolubles dans l'eau, l'alcool, l'éther et les acides étendus.

Les *alcalis caustiques* les dissolvent toutes en donnant des liquides jaune foncé (la dissolution est accompagnée d'une décomposition partielle), desquels elles sont précipitées lorsqu'on neutralise les liqueurs par des acides. La solution potassique prend une couleur violette, si on y ajoute une solution de sulfate de cuivre.

L'*acide acétique concentré* les dissout également à chaud, le *ferro-* et le *ferricyanure de potassium* donnent des précipités dans la solution acétique.

L'*acide chlorhydrique concentré* les dissout à l'ébullition en un liquide rouge violet.

Chauffées avec de l'*acide azotique concentré*, elles se colorent en jaune (acide xanthoprotéique).

L'*iode* leur communique, même à froid, une coloration jaune intense (bon réactif pour le microscope).

Chauffées à 60-100°, avec de l'*azotate de bioxyde de mercure* contenant de l'acide azoteux, elles se colorent en rouge (*Millon*).

Lorsqu'on traite les matières albuminoïdes solides par de l'*acide sulfurique additionné d'acide molybdique*, elles se colorent en un beau bleu foncé (*Fröhde*).

Traitées sous le microscope avec du sucre et de l'acide sulfurique, elles prennent une belle couleur violet pourpre (*Schultze*).

Les matières albuminoïdes sont précipitées de leurs solutions aqueuses : par les *acides minéraux*, par l'*acide acétique* et les solutions concentrées des *sels alcalins*, par les solutions de *gomme* et de *dextrine*, par l'*alcool*, par le *carbonate de potasse* concentré, ajouté presque jusqu'à saturation, par l'*acide tannique*, enfin par les *sels métalliques*, principalement par l'*acétate de plomb basique*, le *bichlorure de mercure* et les *solutions de cuivre*.

Chauffées sur une lame de platine, elle brunissent, se boursouflent en dégageant une odeur de corne brûlée, et elles laissent un charbon volumineux, difficilement combustible, et enfin une cendre d'un blanc grisâtre contenant du phosphate de chaux avec des traces d'autres sels.

Sous l'influence de la distillation sèche, des agents oxydants (acides et alcalis), et de la putréfaction, il se forme aux dépens des corps albuminoïdes un certain nombre de produits de décomposition, parmi lesquels on trouve de l'acide formique et de l'acide acétique, de l'acide benzoïque, de l'essence d'amandes amères, deux combinaisons azotées cristallisées : la *leucine* et la *tyrosine*, etc.

§ 44.

1. — L'albumine et ses variétés.

A. — ALBUMINE DU SÉRUM (SÉRINE)

Composition centésimale : carbone 53.5, hydrogène 7.0, azote 15.5, oxygène 22.4, soufre 1.6.

L'albumine du sérum ou sérine est un des corps les plus répandus dans le règne animal, et elle constitue un élément constant et essentiel de tous les fluides nutritifs : ainsi, on la trouve dans le sang, le chyle et la lymphe, dans le colostrum, dans le lait, dans tous les fluides séreux, dans les liquides des muscles et du tissu cellulaire, dans la vésicule de *Graaf*, dans le liquide amniotique, etc , et à l'état pathologique, elle se rencontre dans les transsudations, dans le pus, dans l'urine, etc.

Dans les liquides et dans les organes que l'on vient de nommer, l'albumine du sérum se trouve à l'état liquide, en solution dans l'eau. La dissolution ne semble pas être produite uniquement par l'eau, elle paraît dépendre plus ou moins de la présence dans ce liquide d'une certaine proportion de sels et surtout d'une petite quantité d'alcali libre.

Les solutions concentrées de l'albumine du sérum sont visqueuses et légè-

ment opalescentes avec une fluorescence blanchâtre. La rotation spécifique de la solution aqueuse neutre est — 56° pour la lumière jaune.

Si, à l'aide d'une lampe à alcool ou à gaz, on *chauffe* une solution d'albumine du sérum contenue dans un tube d'essai, elle commence à se troubler bien au-dessous du point d'ébullition de l'eau, et le trouble se manifeste d'abord à la surface du liquide, puis il se propage peu à peu vers la partie inférieure ; bientôt après, l'albumine se transformant sous l'influence de la chaleur en la modification insoluble, ou en d'autres termes se *coagulant*, on voit apparaître un précipité floconneux (un coagulum) qui est blanc, ou plus ou moins coloré, suivant le degré de pureté de la solution. Si la solution était très-concentrée, elle se prend tout entière en une masse compacte; si, au contraire, elle était très-étendue, il ne se produit qu'un trouble plus ou moins fort, et celui-ci n'apparaît même que vers le point d'ébullition du liquide. Mais lorsque, aprés une longue ébullition, on abandonne le liquide trouble au repos, il se dépose quelquefois un coagulum bien apparent. Si la solution a une réaction alcaline, la chaleur ne donne souvent lieu qu'à un trouble très-faible, et la majeure partie de l'albumine reste en dissolution. Mais si, avant de chauffer, on ajoute une quantité suffisante d'acide acétique pour neutraliser l'alcali, et si on chauffe, l'albumine se sépare complétement et en gros flocons. Il faut cependant avoir soin d'éviter d'ajouter un excès d'acide, parce que autrement la coagulation ne se produit pas du tout, l'albumine restant alors dissoute, même à l'ébullition, en présence de l'acide acétique libre. Le coagulum formé par ébullition est insoluble dans l'eau, dans l'alcool, dans l'éther, et à froid dans les acides étendus. A chaud, après une longue ébullition, il est dissous par l'acide acétique et notamment par l'acide chlorhydrique, qui donne lieu à une *coloration bleu rouge.*

La coagulation de l'albumine du sérum du sang et des transsudations a lieu à + 72 ou + 73°, mais le point de coagulation des solutions est abaissé par une addition d'acide phosphorique très-étendu, d'acide acétique, de chlorure de sodium et d'autres sels alcalins neutres, il est, au contraire, élevé par le carbonate de soude ajouté en petite quantité. C'est pour cela que dans une urine albumineuse l'albumine se coagule le plus souvent entre 60 et 70°, si ce liquide a une réaction acide.

L'*acide azotique* modérément étendu, ajouté en quantité pas trop faible, produit constamment dans les solutions d'albumine du sérum un précipité blanc d'azotate d'albumine, qui est soluble dans une grande quantité d'acide azotique et dans un excès d'eau.

Les *acides pyro-* et *métaphosphorique*, l'*acide sulfurique* et l'*acide chlorhydrique*, les *acides picrique* et *phénique*, pas trop étendus et employés en quantité pas trop faible, donnent également des précipités. Le précipité produit par l'acide chlorhydrique concentré se redissout dans un excès du réactif.

L'*acide carbonique*, les *acides acétique*, *tartrique* et *lactique*, ne précipitent pas les solutions aqueuses de l'albumine du sérum. A une haute

température et à l'état concentré, ces acides, l'acide carbonique excepté, augmentent le pouvoir lévogyre (ils le portent de — 56° à — 71°) des solutions d'albumine et y produisent un trouble blanchâtre. L'*acide phosphorique tribasique* se comporte d'une manière analogue.

L'*alcool*, ajouté en quantité pas trop faible, précipite les solutions d'albumine du sérum ; le précipité, séparé immédiatement de l'alcool, se redissout dans l'eau. Lorsqu'il reste longtemps en contact avec l'alcool, il finit par se transformer entièrement en la modification insoluble.

L'*éther* agité avec les solutions de l'albumine du sérum ne les précipite pas.

L'*ammoniaque caustique* diminue le pouvoir lévogyre des solutions de l'albumine du sérum ; l'albuminate résultant de l'action de cet alcali, est précipité, lorsqu'on neutralise exactement la solution.

Les solutions très-concentrées de l'albumine du sérum, versées goutte à goutte dans une *lessive de potasse* concentrée, se prennent en une gelée d'albuminate de potasse, qui, dissoute dans l'eau, peut être précipitée par l'*acide acétique*.

Les *tannins* précipitent les solutions aqueuses de l'albumine du sérum.

La plupart des *sels métalliques* (de cuivre, de plomb, de mercure, etc.) précipitent l'albumine du sérum, et dans le précipité on trouve la combinaison d'un sel basique avec l'albumine, ou un mélange de deux combinaisons différentes, dont l'une est la combinaison de l'acide avec l'albumine, l'autre celle de la base avec l'albumine. C'est sur l'insolubilité de la plupart de ces combinaisons que repose l'action de l'albumine administrée comme antidote dans les empoisonnements par les sels métalliques (par le sublimé, par exemple).

Ce qui a été dit précédemment relativement aux caractères des corps albuminoïdes desséchés, s'applique exactement à l'albumine du sérum coagulée et desséchée.

La dialyse est le procédé qui fournit l'albumine du sérum relativement la plus pure. On verse dans le dialyseur (voyez § 7) du sérum sanguin ou des exsudations séreuses albumineuses, et on laisse la diffusion s'opérer avec l'eau extérieure, que l'on change de temps à autre, jusqu'à ce que celle-ci ne donne plus que faiblement la réaction du chlore. La solution d'albumine, maintenant presque exempte de sels, qui est restée dans le dialyseur, est évaporée à sec dans le vide en présence d'acide sulfurique, ou à une température ne dépassant pas +40°. L'albumine du sérum ainsi préparée se dissout dans l'eau en donnant un liquide opalescent.

B. — ALBUMINE DE L'ŒUF.

Cette modification de l'albumine se trouve contenue dans le blanc de l'œuf des oiseaux. C'est une dissolution concentrée d'albumine renfermée, comme l'humeur vitrée de l'œil, dans des cellules dont les parois sont constituées par un tissu extrêmement délicat. Si l'on étend le blanc d'œuf avec

de l'eau, et si on le mélange intimement avec celle-ci (par agitation, etc.), il se précipite au fond du liquide une masse blanche floconneuse, qui n'est autre chose que la membrane formant les parois des cellules que l'on vient de nommer.

Les solutions aqueuses de l'albumine de l'œuf ont un pouvoir rotatoire spécifique de — 35°,5 pour la lumière jaune, elles dévient par suite moins fortement la lumière polarisée que celles de l'albumine du sérum.

Les solutions de l'albumine de l'œuf ne sont pas précipitées par une petite quantité d'*acide chlorhydrique* ; ajouté en excès, cet acide donne un coagulum *difficilement soluble* dans l'acide chlorhydrique concentré, et qui ne se dissout aussi qu'avec difficulté dans l'eau et dans les solutions salines neutres.

L'*éther* agité avec les solutions de l'albumine de l'œuf les précipite, tandis que les solutions de l'albumine du sérum ne sont pas précipitées par ce réactif.

Dans les solutions acides de l'albumine de l'œuf, la *dextrine* et la *gomme arabique* donnent des précipités, mais celle-ci n'agit que lorsqu'elle est ajoutée en petite quantité.

Si on injecte les solutions de l'albumine de l'œuf dans les veines, ou sous la peau des chiens ou des lapins, cette albumine passe inaltérée dans l'urine, tandis que l'albumine du sérum ne passe pas.

Pour les autres réactions, les solutions de l'albumine de l'œuf se comportent comme celles de l'albumine du sérum.

On doit aussi regarder les corps suivants comme des modifications de l'albumine.

C. — PARALBUMINE.

Elle a été trouvée dans le liquide de l'hydropisie ovarienne.

La paralbumine en solution aqueuse est précipitée par l'alcool en flocons granuleux ; ceux-ci se redissolvent dans de l'eau à 35° au bout de quelques heures, et ils donnent les mêmes réactions que le corps qui se trouvait primitivement en dissolution.

Si l'on fait bouillir une solution contenant de la paralbumine, elle se trouble légèrement ; en ajoutant avec précaution de l'*acide acétique* au liquide bouillant, il se trouble fortement, et il se forme des flocons, mais le liquide reste trouble, et il ne peut pas être clarifié par filtration. A froid l'acide acétique est sans action.

L'*acide azotique* donne dans la solution un abondant précipité insoluble dans un excès d'acide; l'*acide chlorhydrique* produit un trouble, seulement s'il est ajouté en excès, l'*acide carbonique* donne des flocons abondants, le *ferrocyanure de potassium* un abondant précipité dans la liqueur rendue acide par une addition d'acide acétique ou chlorhydrique. L'*acide chromique*, le *bichlorure de mercure*, l'*acétate de plomb basique* et la *teinture de noix de galle* donnent naissance à d'abondants précipités.

D. — MÉTALBUMINE.

On désigne sous le nom de métalbumine une autre substance albuminoïde, qui a été trouvée une fois dans un liquide obtenu par paracentèse. Ce liquide était visqueux et filant; étendu d'eau, il n'était pas altéré par l'*acide chlorhydrique* ou l'*acide acétique ;* le *ferrocyanure de potassium* ne produisait, dans la solution acidulée par l'acide acétique, ni trouble ni précipitation ; dans la liqueur additionnée d'acide chlorhydrique, il ne donnait lieu que lentement à un trouble, sans précipité; l'*acide chromique* formait, mais seulement au bout de quelque temps, un coagulum jaune; le *bichlorure de mercure* et la *teinture de noix de galle* donnaient d'abondants précipités. Le coagulum fibreux produit par l'*alcool* dans le liquide non étendu se dissolvait complétement par digestion avec de l'eau distillée. Le liquide étendu avec de l'eau se troublait à l'ébullition; en ajoutant de l'acide acétique pendant l'ébullition, il ne se manifestait qu'un trouble sans coagulation floconneuse.

La *métalbumine* se distingue de l'*albumine du sérum* par la solubilité dans l'eau du précipité produit par l'alcool; de l'albumine du sérum et de la *paralbumine* en ce qu'elle n'est pas précipitée par l'acide acétique et le ferrocyanure de potassium; et enfin de la *mucine*, dont il sera question plus loin, parce qu'elle n'est pas précipitée par l'acide acétique.

Recherche de l'albumine du sérum dans les liquides animaux; précautions à observer. — Si, dans un liquide animal, on soupçonne la présence de l'albumine et, si l'on veut rechercher celle-ci, il faut avant tout s'assurer de l'action exercée par le liquide sur les papiers réactifs. Cela fait, on remplit à peu près à moitié un tube d'essai avec le liquide en question, et on chauffe à l'aide de la lampe à alcool ou à gaz. Si le liquide a une réaction un peu acide et s'il renferme de l'albumine, on verra, toujours au-dessous du point d'ébullition de l'eau, apparaître un trouble (commençant à la surface) et bientôt après le coagulum déjà décrit précédemment; si, au contraire, la réaction du liquide est très-acide ou alcaline, il arrive souvent que, à la place d'une coagulation complète de l'albumine, il ne se manifeste qu'un trouble laiteux ou opalescent. Si le liquide a une réaction très-acide, on neutralise l'acide libre, on ajoute une dissolution de sulfate de soude, de chlorure d'ammonium ou d'un autre sel alcalin neutre et l'on fait bouillir; si, au contraire, la réaction du liquide est alcaline, on neutralise un échantillon de ce dernier avec une goutte d'acide acétique (il faut bien faire attention à ne pas en ajouter un excès) et l'on chauffe ensuite à l'ébullition. Dans ces deux cas, une solution de sel ammoniac très-saturée peut aussi produire la précipitation à chaud. Dans un grand nombre de liquides, dans l'urine notamment, il se forme quelquefois par l'ébullition un précipité qui, extérieurement, se distingue à peine de l'albumine coagulée; malgré cela, il ne contient pas de traces d'albumine, mais se compose de phosphates terreux (phosphate de chaux, de magnésie, phosphate ammoniaco-magnésien),

qui, lorsque le liquide a une réaction faiblement acide ou neutre, sont facilement séparés par l'ébullition. Dans ces cas le doute peut être levé en agitant le liquide tenant le précipité en suspension avec quelques gouttes d'acide chlorhydrique étendu ou d'un autre acide minéral ; si le précipité se compose de phosphates, il se dissoudra immédiatement et le liquide deviendra clair; si c'est, au contraire, un coagulum d'albumine, il ne se dissoudra pas.

Lorsqu'on essaye des liquides animaux en vue de la recherche de l'albumine, on ne doit pas se borner à chauffer le liquide, comme il vient d'être dit, parce que, si on n'est pas suffisamment exercé, la réaction peut manquer (par exemple si, lors de la neutralisation, on ajoute trop d'acide acétique); il est très-convenable d'ajouter goutte à goutte à un autre échantillon du liquide de l'*acide azotique* étendu : s'il y a de l'albumine, il se produit un précipité blanc qui est soluble dans beaucoup d'eau.

Pour plus de certitude, on peut enfin ajouter aussi au liquide de l'*acide tannique* et une solution de *bichlorure de mercure*, qui donnent naissance à d'abondants précipités, dans le cas où la liqueur renferme de l'albumine.

§ 45.

2. — Fibrines.

A. — FIBRINE DU SANG.

Composition centésimale : carbone 52.7, hydrogène 6.9, azote 15.4, soufre 1.2, oxygène 23.8.

Lorsque le sang, le chyle, la lymphe et quelques exsudations séreuses pathologiques sont soustraits à l'influence vitale, il s'en sépare une substance à laquelle nous donnons le nom de *fibrine*. (Coagulation du sang.)

La fibrine coagulée spontanément se présente à l'état frais et humide sous forme d'une masse jaunâtre ou blanc grisâtre, demi-solide, visqueuse et élastique, avec une structure nettement fibreuse, inodore et insipide et insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Desséchée, elle offre toutes les propriétés générales des matières albuminoïdes sèches et, dans cet état, il est tout à fait impossible de la distinguer des autres corps de ce groupe.

La fibrine humide, fraîchement coagulée, se dissout dans l'*acide acétique* et les *alcalis* plus facilement que les autres corps albuminoïdes, et se gonfle fortement dans l'*eau aiguisée d'acide chlorhydrique*, où elle donne une masse gélatineuse, *sans se dissoudre*.

La fibrine fraîchement coagulée est soluble en petite quantité dans certains sels métalliques à base alcaline, dans l'*azotate de potasse* notamment, mais pour que la dissolution ait lieu, il faut que les corps restent longtemps en contact et que, pendant toute la durée de l'expérience, la température soit uniformément maintenue à 30 ou 40°, ce à quoi l'on arrive très-facilement en employant une couveuse.

La solution ainsi obtenue est un peu visqueuse et elle se coagule par l'ébullition, mais elle se distingue de l'albumine en ce qu'elle est précipitée par l'acide acétique.

Si l'on arrose avec de l'eau la fibrine humide contenue dans un vase que l'on peut fermer, et si on l'abandonne à elle-même pendant plusieurs semaines dans un lieu chaud, elle se transforme en partie en *albumine soluble*, ou du moins en un corps qui a les mêmes propriétés et la même composition que l'albumine.

Au contact du peroxyde d'hydrogène, la fibrine se décompose en donnant un vif dégagement d'oxygène.

Le meilleur procédé pour préparer de la fibrine pure est le suivant : avec un petit balai d'osier ou une baguette de verre on bat du sang (d'homme ou de bœuf) immédiatement au sortir de la veine, jusqu'à ce qu'on obtienne la séparation de la fibrine, qui ordinairement s'attache sous forme de fibres et de flocons sur la baguette de verre ou le balai. La fibrine ainsi séparée, et qui contient encore beaucoup de globules sanguins, est renfermée dans un petit sac de toile et malaxée dans ce dernier sous un filet d'eau, jusqu'à ce qu'elle soit devenue tout à fait incolore. Elle est ensuite desséchée à 110°, pulvérisée et complétement épuisée avec de l'eau contenant de l'acide chlorhydrique, puis avec de l'alcool et de l'éther.

Recherche de la fibrine. — Lorsqu'il s'agit de déterminer si un corps qui s'est séparé d'un liquide est de la fibrine, il ne faut pas perdre de vue qu'une analyse pourra bien indiquer si le corps appartient aux albuminoïdes, mais qu'elle ne dira pas si l'on a précisément affaire à de la fibrine, car, ainsi qu'on l'a dit précédemment, il est impossible de distinguer entre eux les différents corps de ce groupe, lorsqu'ils sont coagulés. Dans ces cas, on peut du reste obtenir aussi quelques indications à l'aide de l'examen microscopique. Cet examen apprend que le corps en question n'a pas une organisation histologique, mais qu'il est amorphe, et si l'analyse chimique a indiqué la présence d'une *substance albuminoïde*, on emploie une *solution de salpêtre.* Si le corps se dissout dans ce liquide dans les conditions mentionnées plus haut, et si la solution offre les propriétés dont il a été question précédemment, on a des raisons pour conclure, avec une *grande probabilité*, à la présence de la fibrine. Il est cependant à remarquer que toute fibrine n'a pas la propriété de se dissoudre dans l'eau salpêtrée, et que toute fibrine perd cette propriété lorsqu'elle a séjourné pendant longtemps au contact de l'air. — Pour préparer la solution on prend 5 parties de salpêtre pour 50 parties d'eau.

Le seul caractère certain de la fibrine est sa coagulation spontanée.

B. — FIBRINE MUSCULAIRE (SYNTONINE).

Composition centésimale : carbone 54.06, hydrogène 7.28, azote 16.05, soufre 1.11, oxygène 21.50.

La *fibrine musculaire* ou *syntonine* (de συντεινειν, tendre) s'extrait de la

fibre des muscles *striés*, ainsi que des muscles *lisses* de l'estomac, des intestins et de la vessie et de tous les tissus contractiles dans lesquels on peut découvrir des cellules à fibres contractiles ; elle peut, en outre, prendre naissance aux dépens d'autres matières albuminoïdes, lorsqu'on fait bouillir celles-ci avec de l'acide chlorhydrique concentré, et elle est un des premiers produits de la digestion stomacale des autres corps albuminoïdes.

La syntonine à l'état humide, constitue une masse cohérente, un peu élastique, blanche comme la neige et qui peut être enlevée du filtre, sans se déchirer, sous forme de lamelles ou de membranes ; elle est très-facilement soluble dans l'*eau de chaux*, ainsi que dans les *alcalis étendus*.

La syntonine en solution dans l'*eau de chaux* se coagule par l'ébullition comme l'albumine ; les solutions concentrées des *sels alcalins neutres* précipitent la syntonine de cette dissolution, ainsi que de ses solutions dans les alcalis.

Dans une solution de *carbonate de potasse* modérément concentrée, la syntonine se gonfle, devient transparente et gélatineuse, mais ne se dissout pas.

Si aux solutions alcalines de la syntonine on ajoute du *chlorure de calcium* ou du *sulfate de magnésie*, il ne se produit pas de précipité à froid, mais il s'en forme un, si l'on fait bouillir le mélange ; si, au contraire, on a fait préalablement bouillir la solution alcaline, les solutions de *chlorure de calcium* et de *sulfate de magnésie* donnent immédiatement un précipité floconneux.

L'*acide azotique* produit dans les solutions alcalines de la syntonine un précipité blanc floconneux.

L'*acide chromique* donne naissance à un précipité dans les solutions acides, ainsi que dans les solutions alcalines.

De l'*eau contenant* 1/10 p. 100 d'*acide chlorhydrique* dissout complétement la syntonine, même à la température ordinaire. Cette solution neutralisée se coagule en une masse gélatineuse, blanche et épaisse, qui se dissout facilement dans les alcalis en excès ; le sel marin et d'autres solutions salines y produisent un coagulum, qui se dissout lorsqu'on ajoute beaucoup d'eau.

La solution dans l'acide chlorhydrique très-étendu a un pouvoir rotatoire spécifique de — 72° pour la lumière jaune.

La syntonine est *insoluble* dans l'*eau salpêtrée* (6 parties KO,AzO^5 pour 100 parties d'eau).

Elle ne décompose pas l'eau oxygénée.

Préparation. — On hache très-finement de la chair musculaire contenant aussi peu de graisse que possible, on la lave à plusieurs reprises en la malaxant avec de l'eau, jusqu'à ce que le liquide exprimé n'offre plus de réaction acide, et qu'il ne se trouble plus par l'ébullition. La chair ainsi lavée est ensuite broyée avec de l'eau additionnée de 1 centième d'acide chlorhydrique. Le liquide filtré donne, après neutralisation de l'acide, une gelée

d'abord opalescente, qui fait que le liquide tout entier tremble comme la gélatine fraîchement solidifiée, mais peu à peu la syntonine se dépose au fond du vase sous forme de flocons blancs, encore demi-transparents, que l'on sépare de la masse surnageante et qu'on lave bien. La syntonine peut être préparée d'une manière analogue avec la fibrine du sang et l'albumine du sérum.

Recherche. — La syntonine est surtout caractérisée par la manière dont elle se comporte en présence de l'eau contenant de l'acide chlorhydrique, de l'eau salpêtrée, de l'eau de chaux et du carbonate de potasse. Lorsqu'il s'agit de la recherche dans un tissu animal, il faut suivre la voie que l'on vient d'indiquer pour sa préparation, et examiner comment la substance encore humide ainsi extraite réagit en présence de l'eau de chaux, de l'eau salpêtrée et du carbonate de potasse. Mais il faut, avant tout, s'assurer si l'on a bien affaire à un corps organique albuminoïde.

Parasyntonine. — Cette modification de la syntonine a été trouvée dans un liquide évacué par thoracentèse. Ce dernier, aussitôt après sa sortie de l'organisme, se prit en une gelée tremblotante, mais peu à peu la parasyntonine se déposa au fond du vase sous forme d'un coagulum finement granuleux. La plupart des propriétés de la parasyntonine sont semblables à celles de la syntonine, mais celle-là ne se dissout pas dans l'eau de chaux, et elle n'est que difficilement soluble dans les alcalis étendus.

C. — MYOSINE.

Cette matière albuminoïde est, comme l'a montré *W. Kühne*, un élément du plasma musculaire, et elle se sépare de ce dernier absolument dans les mêmes circonstances que la fibrine du plasma sanguin. Le pus, le cylindre-axe des fibres nerveuses et le protoplasma contiennent aussi de la myosine.

La myosine se présente sous forme d'un coagulum offrant même extérieurement une certaine analogie avec la fibrine, mais elle est toujours gélatineuse et elle devient floconneuse par l'agitation, mais jamais fibreuse; elle est également transparente.

La séparation de la myosine du plasma est empêchée par le froid, elle a lieu lentement au-dessus de 0°, très-rapidement à 40°.

Si l'on étend le plasma musculaire avec de l'eau froide, la coagulation de la myosine se produit immédiatement.

Les *acides très-étendus*, ainsi que les *solutions de sel marin* contenant de 10 à 20 pour 100 de sel séparent la myosine du plasma.

Les solutions salines glacées, avec une teneur en sel de 5 à 7 pour 100, ne coagulent pas la myosine.

La myosine une fois séparée est insoluble dans l'eau, mais soluble dans les solutions étendues de sel marin. De ces dernières dissolutions, elle est de nouveau précipitée par le sel marin en poudre ajouté en excès, ainsi que par les acides étendus et une grande quantité d'eau.

Les solutions sont troubles et visqueuses, et sous l'influence de la chaleur

elles laissent déposer un coagulum formé de gros flocons, qui n'est plus de la myosine, et qui ne se dissout plus dans les solutions de sel marin notamment. L'*alcool* précipite aussi la myosine de ses dissolutions.

L'*eau oxygénée* est décomposée par la myosine aussi rapidement que par la fibrine, en donnant lieu à un vif dégagement d'oxygène.

La myosine se dissout dans les *acides étendus* et dans les *alcalis*.

Mais les solutions dans les acides étendus ne contiennent plus de myosine, mais de la *syntonine;* la myosine éprouve aussi des changements chimiques lorsqu'on la dissout dans les alcalis.

Préparation. — On extrait la myosine du plasma musculaire de la grenouille à l'aide d'une méthode assez compliquée. On laisse le sang de l'animal couler aussi complétement que possible, puis on injecte dans l'aorte une solution contenant, pour 100 parties d'eau, une demi-partie de sel marin, jusqu'à ce que le liquide qui s'écoule par les veines ne soit plus coloré; on enlève ensuite les muscles autant que possible avec une portion des tendons, on les lave avec une solution de sel marin refroidie à 0°, on les place dans une enveloppe de toile mince, et on les expose à une température de — 7° jusqu'à ce qu'ils soient gelés. Les muscles congelés et maintenus à une basse température sont coupés en disques avec un couteau refroidi, puis broyés dans un mortier également refroidi, enveloppés dans un linge et comprimés fortement sous une presse, à la température de l'air ambiant. Le plasma musculaire ainsi exprimé est filtré sur un filtre humecté avec une solution de sel glacée ; il se présente alors sous forme d'un liquide légèrement jaunâtre, opalescent, non filant et doué d'une réaction nettement alcaline ; en faisant tomber ce liquide goutte à goutte dans l'eau distillée, la myosine se sépare immédiatement sous forme de globules ne se prenant pas en masse et très-faciles à laver avec de l'eau.

Cette méthode de préparation est non-seulement très-compliquée, mais encore elle exige une grande habileté, et elle doit être exécutée aussi rapidement que possible et par le froid de l'hiver. Mais elle est intéressante, parce qu'elle démontre en même temps que la myosine est réellement contenue dans le plasma musculaire. Le procédé suivant est plus simple.

La chair musculaire d'un animal quelconque est très-finement hachée, bien épuisée avec de l'eau, puis broyée avec du sel marin solide en une bouillie fine et étendue de façon que ce liquide renferme 10 pour 100 de sel marin. On laisse la bouillie reposer pendant environ vingt-quatre heures, on la fait passer par compression à travers un tissu de lin, et on filtre le liquide sur un filtre en papier en se servant de l'appareil décrit page 12 et représenté par la figure 2. La myosine se sépare dès qu'on mélange la solution jaunâtre avec de l'eau.

§ 46.

3. — Caséine et albuminates analogues.

A. — CASÉINE.

Composition centésimale : carbone 53.83, hydrogène 7.15, azote 15.65, soufre 0.84, oxygène 22.53.

La caséine se trouve dans le lait de tous les mammifères. On a indiqué récemment la présence d'un corps albuminoïde, sinon identique avec la caséine, du moins très-voisin de celle-ci : dans le jaune d'œuf, dans le sérum sanguin, dans le chyle, le blanc d'œuf, le pus, dans le liquide musculaire, dans les exsudations séreuses, dans le cerveau, dans le cristallin, dans le liquide interstitiel de la membrane moyenne des artères, du tissu cellulaire et du ligament cervical, dans tous les tissus contractiles, qui renferment des cellules fibreuses contractiles, enfin dans le liquide allantoïdien (albuminate de potasse et albuminate de soude).

La caséine se trouve dans le lait frais à l'état de dissolution, *en combinaison avec un alcali.* En effet, les dissolutions de caséine pure ont une réaction alcaline, et elles donnent une cendre offrant la même réaction, tandis que la caséine coagulée (dépouillée de son alcali par des acides) fournit une cendre neutre.

La caséine, telle qu'elle est contenue dans le lait écrémé, se comporte comme il suit :

Si l'on chauffe du lait écrémé rapidement à l'*ébullition*, il ne se produit pas de coagulation notable ; si, au contraire, on évapore ce liquide dans des vases non couverts, il se forme à la surface une *pellicule*, qui se renouvelle incessamment à mesure qu'on l'enlève. Cette pellicule blanche, tenace, se compose de caséine devenue insoluble.

Acides minéraux : l'*acide chlorhydrique*, l'*acide sulfurique*, etc., précipitent le lait écrémé. Si on neutralise la liqueur avec des alcalis, le précipité formé se redissout.

L'*acide acétique* et *l'acide lactique* séparent la caséine du lait écrémé. Le précipité se dissout dans un excès d'acide acétique, et le *ferrocyanure* et le *ferricyanure de potassium* donnent des précipités dans la solution acétique.

Les *sels métalliques* se comportent vis-à-vis des solutions de caséine exactement comme en présence des solutions d'albumine.

Si à du lait écrémé on ajoute une solution de *chlorure de calcium*, et si l'on chauffe le liquide à l'ébullition, la caséine se sépare. Le *sulfate de magnésie* se comporte de la même manière.

Enfin, si l'on fait digérer à 40° du lait écrémé avec de la *caillette* fraîche (quatrième estomac ou estomac proprement dit du veau), la caséine se précipite complétement à l'état coagulé.

Les solutions de la caséine dévient à gauche le rayon lumineux pola-

risé plus fortement que l'albumine. Le pouvoir rotatoire spécifique de la caséine du lait en solution faiblement alcaline est égal à — 76°, pour la lumière jaune.

B. — ALBUMINATE DE POTASSE. ALBUMINATE DE SOUDE.

Sous cette désignation, nous comprenons des corps albuminoïdes qui se rencontrent dans différents liquides et tissus animaux, mais que l'on peut aussi préparer artificiellement, et dont les réactions offrent la plus grande analogie avec celles de la caséine du lait.

Préparation. — On prépare l'albuminate de potasse avec le blanc d'œuf. Dans ce but, on divise ce dernier avec des ciseaux, et on l'agite dans un vase avec de l'air, jusqu'à ce que les rudiments de membrane se soient réunis à la surface avec l'écume. On coule à travers un tissu de lin, et l'on mélange avec une solution de potasse concentrée, jusqu'à ce que le tout soit transformé en une gelée solide. On coupe celle-ci en petits morceaux, et on lave avec de l'eau froide, jusqu'à ce que les morceaux soient devenus opaques et laiteux sur les bords, et qu'en outre ils n'offrent plus qu'une réaction alcaline faible, mais encore appréciable.

L'albuminate de potasse ainsi préparé se dissout dans l'eau bouillante en donnant un liquide faiblement alcalin, restant limpide en se refroidissant et qui n'est pas troublé par l'alcool. Il est aussi soluble dans l'alcool bouillant.

La solution aqueuse de l'albuminate de potasse pur est précipitée par l'*acide carbonique*.

L'*acide acétique*, l'*acide lactique*, l'*acide chlorhydrique* et l'*acide phosphorique*, ajoutés jusqu'à neutralisation exacte, précipitent de la solution de l'albumine pure. Un excès de l'acide redissout immédiatement le précipité, et, en neutralisant avec de la potasse, ce dernier se sépare de nouveau.

Le précipité, dissous avec de l'acide chlorhydrique très-étendu *immédiatement* après sa séparation, se transforme rapidement en syntonine. Mais lorsqu'il a séjourné pendant quelque temps sous l'eau, il est difficilement soluble dans les acides minéraux étendus, et il ne se métamorphose en syntonine que lorsqu'on chauffe à 60°.

Si à une solution alcoolique d'albuminate de potasse on ajoute de l'*éther*, et si on agite, on obtient un précipité qui, tant qu'il n'a pas été desséché, est soluble dans l'eau bouillante et dans l'alcool.

Cette réaction de l'albuminate de potasse est modifiée par la présence simultanée de phosphate de potasse de la formule $(KO)^2 HO, PhO^5$, en outre si la liqueur renferme un *acide organique*, comme l'*acide lactique*, l'*acide acétique*, ou lorsqu'un de ces acides peut en même temps prendre naissance. Le phosphate de potasse, de la formule $(KO)^2 HO, PhO^5$, en cédant un atome de potassium à l'acide organique, et en absorbant de l'hydrogène, se transforme alors en phosphate acide :

$$(KO)^2HO, PhO^5 + C^6H^6O^6 = C^6H^5KO^6 + KO, (HO)^2, PhO^5,$$

dans lequel l'albuminate de potasse est soluble. Mais si l'on chauffe cette dissolution à 35 ou 40°, l'albuminate de potasse se convertit en albumine, qui se sépare, et en phosphate basique.

Si la quantité de l'acide organique présent est exactement suffisante pour transformer le phosphate basique en phosphate acide, non-seulement le moindre excès d'acide, mais encore un courant d'*acide carbonique*, donnent lieu à une précipitation.

Comme dans le lait se trouve aussi, à côté du phosphate de potasse, du sucre de lait et une matière grasse, cela suffirait pour expliquer pourquoi la caséine du lait se comporte d'une manière différente de celle de l'albuminate de potasse pur, et il ne resterait, comme caractère particulier, que la coagulation de la caséine par la présure, regardée pendant longtemps comme caractéristique. Mais si l'on ajoute à l'albuminate de potasse un peu de sucre de lait et une trace de matière grasse huileuse, la présure donne lieu, à 30 ou 40°, à une coagulation tout à fait semblable à celle qu'éprouve le lait sous l'influence de ce corps. D'après cela, il semble que l'action de la présure consiste simplement à hâter le dédoublement du sucre de lait, c'est-à-dire l'acidification du liquide. Mais, malgré tout, deux faits tout récemment acquis s'opposent à ce que l'on puisse admettre la complète identité de l'albuminate de potasse et de la caséine : les solutions d'albuminate de potasse peuvent être filtrées à travers l'argile (voyez § 3, page 13), tandis que, en soumettant le lait au même traitement, il ne passe pas de caséine dans le liquide filtré ; lorsqu'on ajoute au lait des carbonates alcalins et qu'on chauffe, la caséine se coagule, tandis qu'une addition de ce même corps à une solution d'albuminate de potasse ne donne lieu à la coagulation de celle-ci ni à froid, ni à chaud.

C. — PARAGLOBULINE. SUBSTANCE FIBRINOPLASTIQUE. CRISTALLINE.

Composition centésimale : carbone 54.5, hydrogène 6.9, azote 16.5, soufre 1.2, oxygène 20.9.

Cette substance albuminoïde constitue un élément essentiel du sang ; elle se trouve dans le plasma et dans le sérum de ce fluide ; elle est contenue dans le stroma des corpuscules sanguins, et elle se rencontre en outre dans le chyle, dans le pus, dans les exsudations séreuses (où il n'y en a généralement que des traces), enfin dans les cellules du cristallin, d'où le nom de cristalline qu'elle a aussi reçu. On l'a aussi nommée autrefois caséine du sang, parce qu'on la considérait comme identique à la caséine.

Si l'on étend la paraglobuline avec beaucoup d'eau, et si on fait ensuite passer un courant d'*acide carbonique* dans le liquide, il ne tarde pas à se produire un trouble laiteux, mais bientôt après il se dépose au fond du vase un précipité léger, floconneux de paraglobuline. L'addition d'une trace d'acide acétique à la solution fortement étendue d'eau produit un effet analogue.

Ainsi précipitée, la paraglobuline est insoluble dans l'eau distillée *non aérée*, mais lorsqu'on l'agite avec de l'eau et de l'air, ainsi que lorsqu'on fait passer dans le liquide un *courant d'oxygène*, elle donne une solution à peine opalescente. L'acide carbonique la précipite de cette dissolution.

La paraglobuline, précipitée comme il a été dit précédemment, se dissout

aussi dans les *alcalis étendus*, les *carbonates alcalins*, les *acides étendus*, ainsi que dans une *solution de sel marin*. Si l'on neutralise exactement les solutions alcalines et les solutions faiblement acides, elle se précipite de nouveau. Les solutions faiblement alcalines de la paraglobuline sont aussi précipitées par un courant d'*acide carbonique*.

Si l'on chauffe les solutions de la paraglobuline dans l'eau aérée, il ne se produit pas de coagulation. L'*alcool* ne donne pas non plus de précipité.

Si l'on chauffe avec de l'eau à environ 60° la paraglobuline une fois séparée, elle devient insoluble dans les acides étendus et dans l'eau contenant de l'oxygène.

En présence des *acides minéraux* et des sels métalliques la paraglobuline réagit exactement comme l'albumine.

La manière dont se comportent les solutions de paraglobuline en présence des liquides *contenant du fibrinogène* (liquide de l'hydrocèle, épanchements péricardiques, pleuraux et péritonéaux) est tout à fait caractéristique. Si à de pareils liquides on ajoute une solution de paraglobuline, la *fibrine* se coagule et se sépare immédiatement. La paraglobuline du cristallin offre à chaud une réaction un peu différente ; si l'on chauffe à 93° les solutions de cette paraglobuline, il se sépare un coagulum laiteux, qui passe toujours trouble à travers le filtre ; mais si l'on ajoute un sel alcalin neutre à la dissolution et si l'on fait bouillir, il se sépare des grumeaux et la solution devient limpide.

Préparation. — Le procédé le plus commode pour obtenir la paraglobuline consiste à l'extraire du sérum sanguin : on étend celui-ci fortement avec de l'eau, on fait passer pendant longtemps un courant d'acide carbonique, on laisse reposer pendant quelques heures dans des vases fermés, on rassemble le précipité sur un filtre et on le lave avec de l'eau chargée d'acide carbonique.

D. — FIBRINOGÈNE. MÉTAGLOBULINE.

Ce corps albuminoïde se trouve dans le plasma du sang, dans le chyle et surtout dans les exsudations séreuses : le liquide de l'hydrocèle, les épanchements péricardiques et péritonéaux. Le fibrinogène se comporte presque complétement comme la paraglobuline. L'acide carbonique le précipite de ses dissolutions un peu plus difficilement, et le précipité n'est pas aussi floconneux que celui de la paraglobuline, il est visqueux et il adhère fortement à la paroi du vase.

Le fibrinogène est en outre précipité de ses dissolutions par un mélange de trois parties d'*alcool* et d'une partie d'*éther*, qui le sépare en flocons ou à l'état gélatineux.

Le *sulfate de cuivre* produit dans les dissolutions du fibrinogène un précipité insoluble dans un excès du réactif, tandis que le précipité qui prend naissance dans les solutions de paraglobuline est soluble dans un excès de sulfate de cuivre.

L'*eau oxygénée* est décomposée avec vivacité par le fibrinogène.

Si à un liquide contenant du fibrinogène on ajoute un peu d'une *solution de paraglobuline*, il se produit immédiatement un coagulum de *fibrine*.

Il suit de là que la fibrine est un produit de l'action du fibrinogène sur la paraglobuline (substance fibrinoplastique) et qu'elle n'est pas contenue toute formée dans le sang. Elle doit être le produit de l'action des deux substances nommées[1].

[Mais d'après des recherchas effectuées récemment par *C. Schmidt*, qui explique ainsi la formation de la fibrine, la substance fibrinoplastique et le fibrinogène ne réagissent pas l'un sur l'autre quand ils sont purs; il faut une troisième substance que *Schmidt* a isolée, et qu'il range dans la classe des ferments[2]].

Préparation. — On extrait le fibrinogène des exsudations séreuses à l'aide d'un procédé analogue à celui qui a été indiqué pour la préparation de la paraglobuline, c'est-à-dire que l'on étend fortement ces liquides et qu'on y fait ensuite passer un courant d'acide carbonique, mais il faut avoir soin d'ajouter beaucoup plus d'eau et de faire durer le traitement par l'acide carbonique pendant un temps plus long que pour l'extraction de la paraglobuline. On obtient cependant plus commodément la substance fibrinogène par précipitation avec le mélange d'alcool et d'éther mentionné précédemment.

[1] [De cette théorie de la formation de la fibrine, généralement adoptée par les physiologistes allemands et due à *A. Schmidt*, nous devons rapprocher celle de *Denis* (de Commercy). D'après ce savant médecin, la fibrine serait due non pas à l'union de deux substances solubles (la paraglobuline et la substance fibrinogène), mais au dédoublement d'une substance primitivement dissoute dans le plasma sanguin, et à laquelle il a donné le nom de *plasmine*.

Pour obtenir la plasmine, on reçoit le sang au sortir de la veine dans une solution de sulfate de soude qui empêche sa coagulation; au bout de quelques heures, les globules étant tous précipités, on décante le plasma qui les surnage, et on le mélange peu à peu et par petites doses avec du sel marin en poudre; le plasma devient bientôt trouble, puis blanc jaunâtre, et finit par avoir l'aspect d'une crème claire, due au dépôt de grumeaux blancs qui envahissent la masse tout entière. On verse cette crème sur un filtre, on la lave avec une solution de sel marin; tant que celle-ci passe colorée en jaune, il reste sur le filtre une pâte molle, blanche, due à la réunion d'une quantité infinie de molécules, les unes arrondies, les autres amorphes. Cette pâte constitue la plasmine pure.

La plasmine ainsi obtenue se dissout facilement dans 15 ou 20 fois son poids d'eau en donnant un liquide incolore, transparent, très-fluide, qui se coagule par la chaleur, l'alcool et les acides, comme le font les solutions des autres matières albuminoïdes solubles; mais la propriété la plus remarquable de ce liquide et qui est le caractère essentiel de la plasmine, c'est de se coaguler spontanément en donnant naissance, par un véritable dédoublement, à deux nouveaux corps albuminoïdes, l'un soluble et l'autre insoluble. Le premier, que *Denis* appelle *fibrine soluble*, reste en dissolution dans le fluide qui pénètre le coagulum et existe en plus forte proportion que le second. Le fluide qui le contient se coagule par la chaleur, en conservant toutefois une portion de substance non modifiée; le sulfate de magnésie le précipite également; quant au second corps, il varie un peu suivant la nature du sang qui l'a fourni et suivant les circonstances dans lesquelles la transformation de la plasmine s'est opérée; il lui donne le nom de *fibrine concrète*.]

[2] [Pour préparer ce *ferment*, qui ne prendrait naissance que par l'action de causes extérieures, on coagule du sérum par l'alcool; on filtre, et, après 8 à 15 jours, on dessèche le résidu sur l'acide sulfurique, on le pulvérise, on l'agite avec de l'eau distillée et, après un temps suffisamment long, on filtre; on traite le liquide filtré par l'alcool pour séparer l'albumine soluble qu'il contient encore; on évapore à sec, puis on reprend par l'eau et on filtre. Le liquide ainsi obtenu contient le ferment pur.]

§ 47.

1. — Matières albuminoïdes imparfaitement connues.

1. *Acidalbumine.* — Sous cette dénomination, on désigne certaines matières albuminoïdes qui prennent naissance par l'action des acides sur l'albumine (*Panum, J. C. Lehmann*) et sur la mucine (*Eichwald*). Pour préparer cette substance avec la mucine, *Eichwald* mit celle-ci en suspension dans l'acide acétique, il fit ensuite bouillir jusqu'à dissolution et mélangea la liqueur filtrée avec de l'ammoniaque; l'acidalbumine ainsi précipitée fut lavée d'abord avec de l'acétate d'ammoniaque et ensuite à l'alcool, puis desséchée, et elle possédait les propriétés suivantes:

Soluble dans l'eau, dans les alcalis, les acides minéraux étendus et les acides organiques, insoluble dans les sels neutres, dans les acides minéraux concentrés et dans l'alcool. L'ébullition ne la coagule pas, une solution de chlorure de sodium ajoutée seule ne la précipite pas, mais si la liqueur renferme des traces d'un acide, il se forme un précipité. Le précipité produit par les acides minéraux forts est insoluble dans un excès des acides. Les solutions aqueuses sont précipitées par l'acide tannique et les sels métalliques, les solutions acides par le ferrocyanure de potassium, l'acide tannique et l'acétate basique de plomb.

2. *Substance amyloïde.* Ce corps a été trouvé dans le foie atteint de dégénérescence cireuse, dans le cerveau, l'épendyme des ventricules, la moelle épinière, le ganglion de Gasser, dans le nerf optique atrophié, et par *Virchow* dans la rate cireuse; par son aspect extérieur et ses réactions microchimiques il présente quelque analogie avec la matière amylacée. Chimiquement il offre les caractères d'une matière albuminoïde; pour l'obtenir à l'état pur on extrait avec de l'eau froide le tissu coupé, puis on le fait bouillir avec de l'alcool étendu et avec de l'alcool contenant de l'acide chlorhydrique, on fait digérer le résidu avec un liquide digestif artificiel et enfin on lave à l'alcool et à l'éther. La substance amyloïde se distingue des autres matières albuminoïdes par sa solubilité plus faible dans les acides étendus et les alcalis, par son indifférence en présence des fluides digestifs et enfin parce qu'elle résiste plus longtemps à la putréfaction. (*Kühne* et *Rudeneff.*)

[D'après *Hayem*, la matière amyloïde est un corps hyalin, presque complétement transparent, et offrant un reflet grisâtre ou très-légèrement bleuâtre. Au microscope, elle se présente sous la forme de corpuscules plus ou moins gros, isolés ou réunis, et dont le centre est occupé par un noyau granuleux ou homogène; plusieurs de ces corpuscules, ayant chacun un noyau central et des couches concentriques, peuvent être réunis et enveloppés de couches communes. Ils se distinguent bien nettement des grains de fécule par l'existence de leur noyau central et par l'absence de hile. La matière amyloïde est insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther; l'acide acétique concentré la gonfle. La teinture d'iode la colore en rouge; le chlorure de zinc iodé

lui communique une coloration rouge encore plus foncée. Si on ajoute, après l'action de l'iode, un peu d'acide sulfurique, on obtient une coloration bleuâtre ou d'un violet sale.]

5. *Acide protique*. Sous ce nom, *Limpricht* a décrit, une matière albuminoïde précipitée par les acides du liquide musculaire de certains poissons; ce corps s'est séparé à l'état de flocons blancs volumineux, et desséché il offrait les propriétés générales des corps albuminoïdes secs. Calciné, il ne laisse pas de cendre.

L'acide protique est à peine soluble dans l'eau froide, il se dissout lentement dans l'eau bouillante. Les solutions évaporées deviennent gélatineuses et elles laissent un résidu semblable à de la colle. L'acide protique se dissout facilement dans les *acides acétique*, *chlorhydrique* et *sulfurique* étendus, dans les *alcalis caustiques* et *carbonatés*, dans l'*eau de chaux* et dans l'*eau de baryte*. Les solutions de son sel ammoniacal et de son sel barytique donnent des précipités avec la plupart des oxydes métalliques. Mais la solution acétique n'est pas précipitée par le *ferrocyanure de potassium*.

§ 48.

5. — HÉMOGLOBINE. MATIÈRE COLORANTE DU SANG. HÉMATOCRISTALLINE.

Composition centésimale : carbone 54.00, hydrogène 7.25, azote 16.25, soufre 0.63, fer 0.42, oxygène 21.45. (Moyenne d'après *Preyer.*)

Formule empirique : $C^{600}H^{960}Az^{154}FeS^{3}O^{179}$.

L'hémoglobine est l'élément principal des globules rouges du sang et en même temps la substance à laquelle ces corpuscules, ainsi que le sang, doivent leur couleur rouge. En outre, elle est contenue dans le *stroma* et non dans le noyau des globules, puisque ce dernier est toujours incolore. On a isolé l'hémoglobine du sang d'un grand nombre d'animaux; les préparations offrent dans leur forme cristalline, leur composition et leurs propriétés chimiques, des différences plus ou moins considérables, mais au point de vue optique elles se comportent toutes de la même manière. (Voyez plus loin.) Pour le moment, il est impossible de dire si les hémoglobines, telles qu'on les a préparées jusqu'à présent, sont des individus chimiques parfaitement purs, ou si elles sont encore plus ou moins mélangées avec un corps inconnu; cette dernière hypothèse n'est cependant pas invraisemblable.

Par sa composition, l'hémoglobine se rapproche des matières albuminoïdes, mais le fer qu'elle renferme et sa propriété d'affecter la forme cristalline la distinguent de ces substances. Cependant, lorsque l'hémoglobine se décompose, ce qui a lieu très-facilement, elle se transforme toujours en une véritable substance albuminoïde, qui par ses réactions offre beaucoup d'analogie avec la globuline et ne s'en distingue que par son insolubilité dans l'eau oxygénée, et outre ce corps albuminoïde il se forme en même temps de l'*hématine*. (Voyez § 49.)

L'hémoglobine est cristallisable : mais ses cristaux, toujours colorés en rouge, présentent des formes qui varient avec l'espèce animale; cependant, à l'exception des cristaux de l'écureuil, qui appartiennent au système *hexagonal*, toutes les formes peuvent être rapportées au système *rhombique*. (Fig. 42; voyez aussi *Funke*, Atlas, pl. X, fig. 1, 2, 3, 4, 5 et 6.)

Les cristaux de l'hémoglobine sont biréfringents et pléochromatiques.

Les cristaux humides forment une masse pâteuse de couleur rouge cinabre, qui, desséchée au-dessous de 0°, se transforme rapidement en une poudre rouge brique clair. Si la dessiccation a lieu à une température supérieure à 0°, la couleur rouge de la masse devient de plus en plus foncée, par suite de la décomposition de l'hémoglobine. L'hémoglobine contient de l'eau de cristallisation, dont elle abandonne une partie par dessiccation à 0°, en présence d'acide sulfurique ou de chlorure de zinc, et l'autre partie à 110 ou 120° (mais à cette température elle commence déjà à se décomposer). Sa teneur totale en eau s'élève à 3 ou 4 pour 100.



Fig. 42. — Cristaux d'hémoglobine du sang du cochon d'Inde (moitié supérieure de la figure) et du sang du cheval (moitié inférieure.)

L'hémoglobine est soluble dans l'*eau*, avec laquelle elle donne un liquide d'un beau rouge, mais la solubilité des cristaux d'hémoglobine des différentes espèces de sang est très-variable. Les plus solubles sont ceux du sang de bœuf, de porc et d'homme; les moins solubles sont ceux du sang de cochon d'Inde.

Lorsqu'on mélange les solutions aqueuses refroidies à 0° avec de l'alcool à 80 pour 100 et qu'on agite avec de l'air atmosphérique, l'hémoglobine se sépare en cristaux après un repos de un ou deux jours à une température de 0° à — 10°.

Les solutions aqueuses de l'hémoglobine se décomposent au-dessus de 0°, et d'autant plus facilement que la température est plus élevée et la solution plus concentrée.

L'hémoglobine se dissout aussi dans les *alcalis* et les *carbonates alcalins très-étendus*, ainsi que dans l'*ammoniaque* également très-étendue; les solutions dans les carbonates alcalins étendus se conservent souvent pendant des semaines sans se décomposer. Elle est aussi un peu soluble dans une solution concentrée de *sel marin*.

[Les cristaux d'hémoglobine sont en outre solubles dans l'urine humaine normale, dans les solutions albumineuses très-étendues, dans les liquides séreux, dans la bile, dans la glycérine aqueuse et dans certains sels neutres; ils sont insolubles dans l'alcool, l'éther, la benzine, les huiles grasses et

volatiles, dans le chloroforme, dans l'alcool amylique et dans le sulfure de carbone. Ils peuvent se conserver pendant longtemps dans l'alcool absolu sans changer notablement de forme; mais ils perdent leur couleur, leur éclat et leur pouvoir biréfringent.]

Lorsque les solutions concentrées d'hémoglobine se décomposent spontanément, leur couleur rouge s'altère, elle paraît brune par réflexion et vert sale par transparence; le liquide acquiert en même temps une réaction de plus en plus *acide* et il renferme alors, indépendamment des produits azotés de la décomposition de l'hémoglobine, de l'*acide formique* et de l'*acide butyrique*.

Si l'on chauffe à l'ébullition les solutions de l'hémoglobine, on obtient un coagulum composé de matières albuminoïdes, et en même temps il se forme de l'*hématine* et des *acides gras volatils*.

Les solutions d'hémoglobine éprouvent la même décomposition lorsqu'on les précipite avec de l'*alcool* à chaud, lorsqu'on les traite par des *acides* (même par l'acide carbonique) et des *alcalis étendus*.

Les *sels métalliques*, le *sulfate de cuivre*, le *sulfate de protoxyde de fer*, le *perchlorure de fer*, le *bichlorure de mercure* et l'*azotate d'argent*, ajoutés dans les solutions d'hémoglobine, détruisent d'abord leur belle couleur, qui est remplacée par celle de l'hématine, et produisent ensuite des précipités.

Quand on chauffe les cristaux d'hémoglobine sur une lame de platine, ils se boursouflent, dégagent une odeur de corne brûlée, prennent feu et laissent une cendre couleur de rouille, qui se compose de peroxyde de fer avec des traces d'acide phosphorique.

[L'hémoglobine possède la propriété de rendre l'oxygène de l'air actif (de l'ozoniser), et c'est pour cela qu'en présence de l'air ses solutions bleuissent la teinture de gaïac; en outre, elle peut transporter l'oxygène actif de corps contenant de l'ozone (l'essence de térébenthine ozonisée par exemple) sur des corps facilement oxydables, comme par exemple la teinture de gaïac; cette propriété est diminuée ou tout à fait détruite par la présence de très-petites quantités de quinine. Enfin, elle peut catalyser le peroxyde d'hydrogène.]

[Pour obtenir rapidement des cristaux d'hémoglobine, afin de les soumettre à l'examen microscopique, on mélange quelques centimètres cubes de sang défibriné avec une quantité d'eau suffisante pour que le mélange donne une solution limpide. Souvent une goutte de celle-ci, recouverte avec le couvre-objet, fournit immédiatement en s'évaporant à froid des cristaux d'hémoglobine. Dans le cas contraire, on ajoute à la dissolution environ 1/4 de son volume d'alcool et l'on place le mélange dans une capsule de platine ou d'argent contenant un mélange réfrigérant. (*Preyer*.)]

Propriétés optiques des solutions d'hémoglobine.

Si dans une petite cuve en verre à parois parallèles et planes on introduit des solutions d'hémoglobine préparées, en permettant l'accès de l'air, et si l'on place ce vase à une distance de 1 centimètre devant la fente du spectroscope, à l'aide duquel on observe le spectre solaire ou celui d'une lampe

à pétrole, on remarque avec des solutions concentrées une forte absorption de lumière dans toutes les parties du spectre, excepté seulement dans le rouge vers les raies de *Frauenhofer* A et B du spectre solaire, de telle sorte que, sauf le rouge, tout le champ visuel paraît obscurci. Mais si maintenant on étend la solution d'hémoglobine avec de l'eau, le spectre s'éclaire d'abord jusqu'à la raie D de *Frauenhofer* dans le jaune; si l'on continue à étendre la solution, l'obscurité disparaît entre les lignes E et F dans le vert, et peu à peu le spectre s'aperçoit tout entier jusqu'au violet; mais il reste deux raies obscures (*raies* ou *bandes d'absorption*), situées entre D et E dans le jaune et dans le vert du spectre (fig. 43—1). La bande qui se trouve près de D est plus obscure et mieux limitée, tandis que celle qui est près de E dans le vert paraît plus large, mais plus diffuse. Entre ces deux raies se trouve un espace clair. Ces bandes d'absorption caractéristiques apparaissent dans toute leur netteté avec des solutions d'hémoglobine de 1 centimètre d'épaisseur et contenant 1 *pour mille* de cette substance. Mais elles sont encore visibles avec une richesse s'élevant seulement à 0,1 *pour mille*. Au delà de cette limite, la bande d'absorption voisine de la ligne E disparaît peu à peu, puis celle qui se trouve près de D. (Voyez § 12, page 35, pour la manière de procéder à ces expériences et pour la description des appareils qu'elles nécessitent.)

Si à la solution d'hémoglobine présentant les deux bandes d'absorption on ajoute quelques gouttes d'un mélange d'*acide tartrique*, de *sulfate de protoxyde de fer* et d'un excès d'*ammoniaque*, ou une solution *ammoniacale* de *tartrate de protoxyde d'étain* ou de *sulfure d'ammonium incolore*, par conséquent des solutions fortement réductrices, les deux raies d'absorption disparaissent, tandis qu'à la place de l'intervalle primitivement clair on voit une bande obscure, large et diffuse (fig. 43-2, hémoglobine réduite), et l'absorption de lumière dans le bleu du spectre devient plus faible.

Si maintenant on agite la solution avec de l'air ou de l'oxygène, la bande large disparaît et fait place aux deux bandes primitives.

Oxyhémoglobine. Les phénomènes qui viennent d'être décrits s'expliquent très-simplement si l'on admet que les *deux* raies d'absorption n'appar-

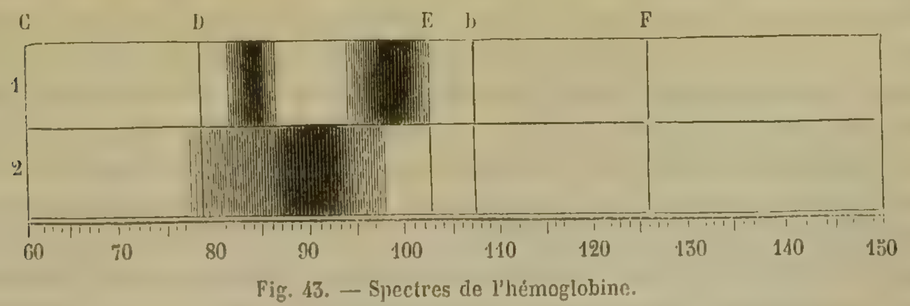


Fig. 43. — Spectres de l'hémoglobine.

1. Oxyhémoglobine.
2. Hémoglobine réduite.

tiennent qu'aux solutions d'hémoglobine oxygénée, que par suite elles doivent disparaître si par des agents réducteurs on enlève l'oxygène à ces

solutions (*hémoglobine réduite*). Dans le fait, nous savons que les globules sanguins peuvent se combiner chimiquement avec l'oxygène, et que le passage de l'oxygène des poumons dans le sang, abstraction faite du coefficient d'absorption, est produit par une attraction chimique exercée par les globules sanguins. Enfin, l'hémoglobine préparée avec du sang oxygéné contient de l'oxygène faiblement lié, qu'elle abandonne dans le vide, tandis que d'un autre côté l'hémoglobine peut former avec l'oxygène une combinaison véritable.

Hémoglobine oxycarbonée. L'hémoglobine peut aussi absorber de l'*oxyde de carbone* et s'y combiner, et la combinaison paraît encore plus stable que celle qu'elle forme avec l'oxygène, car l'oxyde de carbone chasse l'oxygène de l'hémoglobine, et le volume du gaz absorbé est égal à celui du gaz déplacé. Si à la température de 0° et en agitant fréquemment, on fait passer pendant quelques minutes un courant d'*oxyde de carbone* à travers une solution d'hémoglobine ou de globules sanguins, si l'on ajoute à 4 volumes de la solution 1 volume d'alcool, si l'on agite bien et si l'on abandonne le tout pendant vingt-quatre heures à la température de 0°, il se forme un dépôt composé de beaux cristaux rouge bleuâtre d'hémoglobine oxycarbonée, ayant souvent plus d'une ligne de longueur, et qui dans le vide dégagent un peu d'oxyde de carbone. Les cristaux paraissent être un peu plus solubles dans l'eau que ceux de l'oxyhémoglobine, les solutions offrent aussi une coloration plus foncée. Les propriétés optiques de ces dernières présentent une très-grande analogie avec celles des solutions de l'oxyhémoglobine. On observe également entre les raies de *Frauenhofer* D et E deux bandes d'absorption, seulement celles-ci sont légèrement déplacées vers le violet.

Enfin, ces bandes d'absorption se distinguent surtout de celles de l'oxyhémoglobine parce qu'elles ne disparaissent pas sous l'influence des corps réducteurs, comme le *sulfure d'ammonium*, le *tartrate de protoxyde de fer et d'ammoniaque*, ou les solutions ammoniacales du *tartrate de protoxyde d'étain*. Les solutions de *protochlorure de cuivre dans l'ammoniaque* ne les détruisent que très-lentement.

Hémoglobine oxyazotée. Le bioxyde d'azote se comporte en présence des solutions d'hémoglobine d'une manière analogue à celle de l'oxyde de carbone. Si l'on fait passer un courant de *bioxyde d'azote* dans une solution d'oxyhémoglobine, sans permettre l'accès de l'air, le gaz est absorbé, et il se produit une combinaison de celui-ci avec l'hémoglobine, combinaison qui paraît être encore plus intime que celle de l'oxyde de carbone, car si l'on dirige un courant de bioxyde d'azote dans une solution d'*hémoglobine oxycarbonée*, l'oxyde de carbone est mis en liberté et le bioxyde d'azote est absorbé. Les caractères optiques des solutions d'hémoglobine oxyazotée sont semblables à ceux des solutions d'oxyhémoglobine; lorsqu'elles sont suffisamment étendues, elles offrent les deux bandes d'absorption exactement à la même place, mais plus pâles. Les agents réducteurs ne les font pas disparaître.

Si à une solution d'oxyhémoglobine on ajoute de *l'ammoniaque*, et si on y fait ensuite passer un courant de *bioxyde d'azote*, la liqueur prend d'abord une couleur très-foncée, par suite de la formation d'acide azoteux, qui réduit l'oxyhémoglobine ; mais si l'on continue à faire passer le courant gazeux, le liquide s'éclaircit et l'on voit apparaître les deux bandes d'absorption de l'hémoglobine oxyazotée.

Si dans la solution d'hémoglobine oxycarbonée on fait passer un courant de bioxyde d'azote, la bande d'absorption α de l'hémoglobine oxycarbonée est rapprochée de la raie de *Frauenhofer* C, parce que l'oxyde de carbone est expulsé.

[*Hémoglobine et acétylène.* D'après les observations de *Liebreich* et *Bistrow*, l'acétylène (C^2H^5) se combinerait avec l'hémoglobine de la même manière que l'oxyde de carbone; la combinaison aurait la même couleur que l'hémoglobine oxycarbonée, mais elle serait plus facilement décomposable que cette dernière, parce qu'elle est facilement réduite par le sulfure d'ammonium et le tartrate de protoxyde d'étain.]

Hémoglobine et acide cyanhydrique. L'acide cyanhydrique se combine directement avec l'hémoglobine, et après addition de 1/4 d'alcool en volume au mélange concentré et refroidissement à 0°, la combinaison se sépare de la même manière et sous la même forme que l'oxyhémoglobine, etc.; elle est plus stable que cette dernière. L'hémoglobine hydrocyanée se comporte au spectroscope exactement de la même manière que l'oxyhémoglobine ; les deux bandes d'absorption disparaissent aussi rapidement sous l'influence des agents réducteurs qu'avec les solutions d'oxyhémoglobine, et elles sont remplacées par la bande de l'hémoglobine réduite. Les solutions d'oxyhémoglobine mélangées avec quelques gouttes d'*acide cyanhydrique* et conservées dans des tubes fermés ne contenant que très-peu d'air, présentent encore au bout de plusieurs mois les deux raies caractéristiques de l'oxyhémoglobine, tandis qu'en dehors de la présence de cet acide la décomposition se manifeste en peu de jours.

§ 49.

HÉMATINE ET HÉMINE.

Lors de la décomposition de l'hémoglobine, il se forme une matière colorante ferrugineuse, dont les propriétés optiques sont très-différentes de celles de l'hémoglobine et très-précieuses pour sa caractérisation. On la nomme *hématine*. Sous cette désignation on a décrit pendant longtemps un grand nombre de corps différents, que l'on considérait comme la véritable matière colorante du sang, et que l'on retirait de ce liquide d'après des méthodes très-différentes[1]. Depuis que l'on sait que toutes ces diverses hématines ne sont pas le véritable pigment du sang, mais seulement des pro-

[1] Voyez *Gorup-Besanez*, Lehrbuch der physiol. Chemie, 3e édit., p. 165.

duits de décomposition de ce pigment, et qu'aucune d'elles ne présente une garantie suffisante de pureté, elles n'offrent plus maintenant qu'un intérêt purement historique.

Les propriétés optiques des dissolutions dans lesquelles l'hémoglobine a éprouvé la décomposition mentionnée précédemment sont cependant importantes au point de vue pratique.

Si à une solution d'hémoglobine présentant les deux bandes d'absorption caractéristiques on ajoute un peu d'*acide acétique*, celles-ci disparaissent presque instantanément, et sont remplacées par une autre bande dans le rouge, qui coïncide avec la raie C de *Frauenhofer*, mais la dépasse des deux côtés.

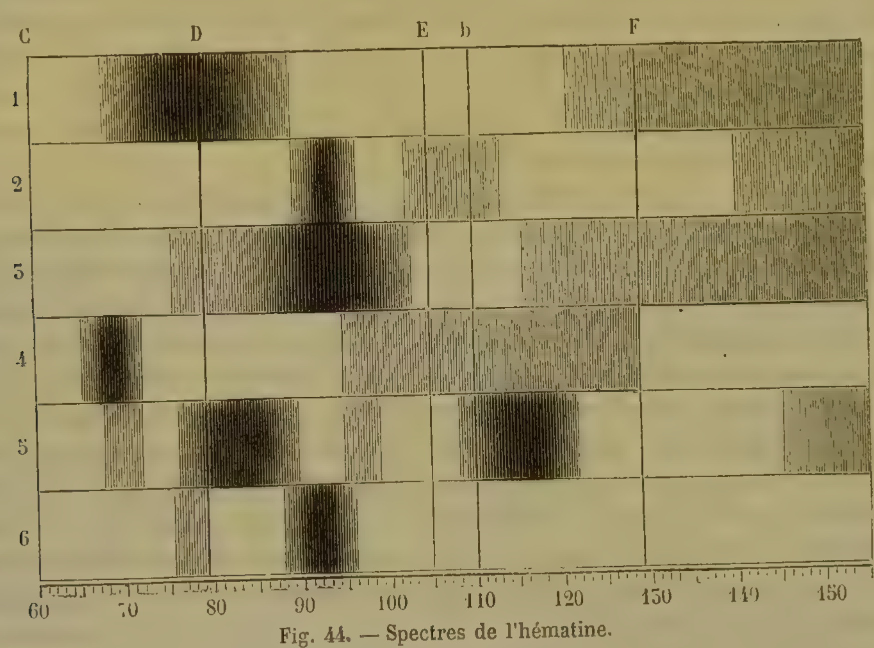


Fig. 44. — Spectres de l'hématine.

1. Hématine en solution alcaline très-étendue.
2. Hématine réduite.
3. Hématine et cyanure de potassium.
4. Hématine dissoute dans l'alcool sulfurique.
5. Hématine sans fer en solution alcaline.
6. Hématine sans fer dissoute dans l'alcool sulfurique.

Si l'on sursature la dissolution avec de l'*ammoniaque caustique* ou un autre alcali, la bande d'absorption se déplace un peu vers la raie D, et se trouve maintenant entre C et D, près de D (fig. 44—1). En outre, elle paraît un peu plus diffuse que celle de l'hématine en solution acide. Si l'on acidifie la liqueur, la bande de l'hématine acide réapparait.

Ces phénomènes sont tout à fait propres pour reconnaître de petites quantités d'hémoglobine altérée ou de sang ancien. D'après les déterminations de *Hoppe-Seyler*, ils apparaissent encore avec netteté, avec une solution de 1 gramme d'hématine dans 6,667 centimètres cubes de dissolvant, la couche liquide ayant une épaisseur de 1 centimètre.

Si l'on traite par les agents réducteurs, comme le *tartrate de protoxyde*

de fer, etc., des solutions offrant les caractères optiques de l'hématine, les bandes d'absorption de celle-ci disparaissent, et à leur place se montrent deux raies, dont l'une, étroite, obscure et assez nettement limitée, se trouve entre D et E, plus près de D, et l'autre plus pâle est placée sur E et *b*. — *Hématine réduite* (fig. 44—2).

Cristaux d'hémine. Si l'on chauffe de l'hémoglobine ou du sang desséché avec de l'*acide acétique* cristallisable et une trace de chlorure de sodium, on obtient des cristaux qui, appelés d'abord cristaux de *Teichmann*, du nom de l'auteur de leur découverte, et plus tard *cristaux d'hémine*, ont été considérés comme identiques avec l'hématine, et enfin regardés comme une combinaison d'acide chlorhydrique et d'hématine ; ces cristaux peuvent aussi être obtenus par d'autres méthodes : ainsi, par exemple, ils se forment lorsqu'on traite le sang par l'éther alcoolisé contenant de l'acide acétique ou de l'acide oxalique, ou lorsque, après avoir précipité le sang par le carbonate de potasse, on épuise le coagulum desséché par l'alcool absolu, qu'on précipite la potasse au moyen d'une solution alcoolique d'acide tartrique, et qu'on concentre le liquide filtré à une douce chaleur.

L'hémine constitue des lamelles rhombiques ordinairement microscopiques, bien formées, brun noir ou rouge brun, ou des aiguilles rhombiques aplaties fréquemment croisées (fig. 45, voyez aussi *Funke*, Atlas, planche IX, figure 2).

Desséchés, ou suspendus dans un liquide incolore, ils se présentent sous forme d'une masse bleu noirâtre, chatoyante, à éclat métallique et paraissant brune par transparence. Les petits cristaux sont biréfringents et pléochromatiques ; ils donnent une empreinte brune lorsqu'on les frotte sur de la porcelaine.



Fig. 45. Cristaux d'hémine.

Les cristaux d'hémine sont insolubles dans l'eau, l'alcool et l'éther, ainsi que dans le chloroforme.

L'*acide chlorhydrique* concentré ainsi que l'*acide acétique* n'exercent à froid aucune action sensible sur les cristaux d'hémine, mais à chaud ils les dissolvent en partie. L'*acide azotique* d'un poids spécifique de 1,2 ne les attaque pas à la température ordinaire, tandis qu'au-dessus de 100° il les décompose complétement. L'*acide sulfurique étendu* et l'*acide phosphorique* ne les attaquent pas à froid. L'*acide sulfurique concentré* donne même à la température ordinaire une solution rouge violet, et il se dégage de l'*acide chlorhydrique* lorsqu'on chauffe.

Le *carbonate de soude* en solution aqueuse étendue est sans action sur l'hémine, qui est au contraire dissoute par les *alcalis caustiques*, même par l'*ammoniaque*, mais sans décomposition. Les acides et les sels alcalino-terreux produisent un précipité dans les solutions alcalines.

Chauffée jusqu'à 200°, l'hémine n'est pas altérée, mais si on élève encore plus la température en permettant l'accès de l'air, elle brûle et laisse du

peroxyde de fer pur (8,77 pour 100). Si l'on évapore à siccité la solution ammoniacale de l'hémine, si l'on chauffe pendant longtemps le résidu à 150° et si on le traite par l'eau bouillante, celle-ci dissout du chlorure d'ammonium, et il reste une poudre amorphe, noir bleu, et brun rouge lorsqu'on la broie (*hématine de Hoppe-Seyler*).

Cette poudre est insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther et le chloroforme, un peu soluble dans l'acide acétique cristallisable, facilement soluble dans l'ammoniaque aqueuse et alcoolique, dans l'alcool contenant de l'acide sulfurique et de l'acide chlorhydrique, ainsi que dans les alcalis caustiques. La solution ammoniacale évaporée au bain-marie laisse un résidu renfermant de l'ammoniaque et presque entièrement soluble dans l'eau. Le *chlorure de calcium* et le *chlorure de baryum* précipitent des flocons bruns de la solution ammoniacale.

Les solutions *alcalines* aqueuses ou alcooliques de l'hématine de *Hoppe-Seyler* sont dicroïques ; à la lumière réfléchie et par transparence, elles paraissent rouge grenat en couche épaisse et vert olive en couche mince; elles offrent la bande d'absorption indiquée précédemment (fig. 44—1). Les solutions acides brunes sont monochromatiques.

[La solution dans l'*alcool sulfurique* donne une bande d'absorption située près de D, entre C et D, et une autre bande moins nettement limitée, un peu plus large, qui se trouve entre D et F (fig. 44—4). Lorsqu'on étend le liquide avec précaution, cette dernière bande se dédouble en deux bandes obscures inégales; celle qui se trouve auprès de F est plus sombre. A un certain degré de dilution, on voit aussi apparaître une bande très-étroite entre D et E près de D.

Si à une solution alcaline d'hématine on ajoute du *cyanure de potassium*, la solution devient transparente, brun-rouge, et elle présente, si elle est suffisamment étendue, une bande d'absorption mal limitée entre D et E (fig. 44—3).]

L'*acide azotique* bouillant décompose l'hématine; le *chlore* produit la même action lorsque l'hématine est en solution alcaline. L'acide sulfurique concentré la dissout en donnant un liquide dicroïque qui, étendu avec de l'eau, fournit un précipité brun. Ce dernier est facilement soluble dans les alcalis et dans l'ammoniaque. Lorsqu'on évapore la solution ammoniacale, il reste un résidu noir bleu, à éclat métallique et ne contenant pas de fer (*hématine sans fer* de *Hoppe-Seyler*, dont les spectres sont représentés dans la figure 44 — 5 et 6).

Hoppe-Seyler attribue à son hématine la formule : $C^{34}H^{35}Az^{4}FeO^{5}$ et, s'appuyant sur ce que l'hémine renferme du chlore, il a considéré celle-ci comme du *chlorhydrate d'hématine*, $C^{34}H^{34}Az^{4}FeO^{5}, HCl$; mais plus tard il a abandonné lui-même cette manière de voir. Ni l'hémine, ni l'hématine ne paraissent être des combinaisons pures.

Préparation de l'hémine. — La préparation de l'hémine en grande quantité est longue, coûteuse, et les méthodes jusqu'ici en usage ne donnent qu'un très-faible rendement. Mais la production des cristaux d'hémine par *voie*

microchimique est beaucoup plus importante, car elle constitue un des moyens les plus sûrs pour reconnaître le sang (taches de sang, etc.) dans les *expertises chimico-légales*.

Pour obtenir des cristaux microscopiques d'hémine, une petite parcelle de sang desséché est suffisante. On procède de la manière suivante :

Le sang desséché, mélangé avec une trace de sel marin, est pulvérisé, la poudre est déposée sur un porte-objet, puis humectée avec une ou deux gouttes d'acide acétique très-concentré (acide acétique cristallisable) et recouverte avec le couvre-objet ; le porte-objet est ensuite chauffé avec précaution sur une petite flamme, jusqu'à ce que l'acide acétique forme des bulles et commence à se vaporiser. Pendant ce traitement, on s'aperçoit que le liquide brun prend une coloration noirâtre. Si maintenant on laisse refroidir, et si l'on porte la préparation sous le microscope, on trouve au milieu d'une masse amorphe *brunâtre* un très-grand nombre de petits cristaux, le plus souvent réunis en amas. La méthode est sûre, mais elle exige un bon microscope et un grossissement de trois cents fois au moins, parce que fréquemment les cristaux se produisent très-petits. Si l'on abandonne l'essai à lui-même pendant longtemps, on voit généralement la quantité des cristaux augmenter encore. Il peut aussi être nécessaire d'ajouter de nouveau de l'acide acétique que l'on dépose sur le bord du couvre-objet. Le sang liquide ne donne pas de cristaux, on doit toujours employer le résidu d'évaporation de ce fluide.

Si l'on veut se servir de cette méthode pour reconnaître des *taches de sang* sur des tissus, etc., on traite les endroits tachés avec de l'eau, tant que celle-ci se colore encore en rougeâtre, on évapore à sec l'extrait aqueux après addition d'une trace de sel marin, et pour le reste on procède comme il vient d'être dit. Si l'on néglige d'ajouter du sel marin, l'essai peut manquer, parce que ce corps paraît nécessaire pour la production des cristaux d'hémine, bien que le sang contienne encore ses sels solubles, le chlorure de sodium notamment, qui cependant peuvent avoir été enlevés aux taches par la pluie, l'humidité du sol, etc. Nous parlerons plus loin avec détail des différentes méthodes en usage pour la détermination des taches de sang (voyez *Sang*).

TROISIÈME GROUPE

DÉRIVÉS DES MATIÈRES ALBUMINOÏDES

§ 50.

Nous considérons comme des dérivés des combinaisons albuminoïdes, par conséquent comme produits formés aux dépens de celles-ci ou comme ayant au moins avec ces matières des rapports non douteux, une série de corps

azotés, non cristallisables, qui offrent peu de propriétés communes, et qui ont en général pour principal caractère de ne pas se rencontrer, comme les substances albuminoïdes proprement dites, à l'état de dissolution ou de cytoblastème, mais qui sont le plus souvent organisés et forment les éléments des différents tissus (épithéliums, tissu corné, cellules cartilagineuses, tendons, tissu élastique, etc.)

Tous ces corps sont azotés et leur composition se rapproche assez de celle des matières albuminoïdes; mais ils se distinguent de celles-ci par la manière dont ils se comportent en présence de l'acide acétique, du ferrocyanure de potassium, de l'acide chlorhydrique et de l'acide azotique. Ils sont indifférents.

Les corps de ce groupe, dont les produits de décomposition ont été étudiés, ont donné exactement les mêmes produits que les substances albuminoïdes, fait qui est à lui seul suffisant pour démontrer l'existence d'une certaine connexion entre ces deux groupes de corps.

§ 51.

1. — MUCINE.

La mucine liquide se trouve dans certains liquides animaux filants et visqueux : dans la sécrétion des membranes muqueuses, dans les kystes, les tumeurs colloïdes, les crachats et dans le liquide de la grenouillette. En faisant bouillir le tissu conjonctif fœtal avec de l'eau, ainsi que les tendons avec de l'eau de chaux (*Rollet*), on obtient des corps très-voisins de la mucine, sinon identiques avec celle-ci.

La mucine possède à un haut degré la propriété de communiquer aux liquides dans lesquels elle se trouve dissoute, même en petite quantité, une consistance visqueuse, gluante et très filante. La mucine extraite du contenu visqueux et gluant d'une tumeur kystique développée entre l'œsophage et la trachée (*Scherer*), ainsi que celle provenant du mucus de l'*Helix pomatia* (*Eichwald*) ont été très-bien étudiées. La solution de la mucine de *Scherer* se comportait comme il suit :

L'*ébullition* n'y produisait ni trouble ni coagulation.

L'*acide acétique* donnait lieu, aussi bien à froid qu'à chaud, à un trouble floconneux suivi d'un abondant précipité. Celui-ci était insoluble à chaud et à froid dans un excès du réactif.

L'*acide azotique* produisait un abondant précipité, qui se dissolvait facilement et complétement même à froid dans un léger excès d'acide.

L'*acide chlorhydrique*, l'*acide sulfurique* et l'*acide phosphorique* tribasique se sont comportés de la même manière. Le *ferrocyanure de potassium* ne produisait pas de précipité dans les solutions acides.

Le *bichlorure de mercure* était sans action.

L'*acétate neutre de plomb* produisait un léger trouble.

L'*acétate basique de plomb* donnait au contraire un abondant précipité floconneux.

L'*alun* produisait un léger trouble insoluble dans un excès de réactif.

La *teinture de noix de galle* n'occasionnait aucun changement.

La mucine de l'*Helix pomatia* (*Eichwald*) offre les caractères suivants :

C'est une masse floconneuse, gris brunâtre, insoluble dans l'eau, mais s'y gonflant, insoluble dans les acides organiques, soluble dans les acides minéraux concentrés, dans les alcalis caustiques, dans l'eau de chaux et l'eau de baryte.

Les solutions saturées avec de l'eau de chaux sont neutres, elles sont précipitées par l'alcool, et offrent du reste les réactions de la mucine de *Scherer*.

Si l'on étend avec de l'eau la solution préparée avec de l'eau de chaux, si l'on fait bouillir jusqu'à ce que l'acide acétique ne donne pas de précipité, si l'on fait passer dans le liquide refroidi un courant d'*acide carbonique*, si l'on fait bouillir de nouveau pour séparer le carbonate de chaux, si l'on concentre la liqueur filtrée et si on la mélange avec de l alcool, il se produit un précipité floconneux, blanc-gris, facilement soluble dans l'eau (*mucine-peptone d'Eichwald*).

La solution aqueuse de la mucine-peptone n'est précipitée ni par les *acides*, ni par les *alcalis*, ni par les *sels*, à l'exception de l'*acétate neutre de plomb*. Mais si on la fait bouillir après addition d'un acide, il se forme un précipité. Le reactif de *Millon* donne une coloration rouge rose. La mucine-peptone est très-facilement diffusible, tandis que la mucine ne l'est pour ainsi dire pas du tout.

A l'état sec et pur, la mucine ne se distingue pas des corps albuminoïdes. Lorsqu'on évapore une solution à siccité au bain-marie, elle passe à l'état insoluble, et alors elle ne se dissout plus dans l'eau. Pendant l'évaporation, le liquide se recouvre d'une pellicule.

Preparation. — *Scherer* a préparé la mucine insoluble en précipitant plusieurs fois la solution avec de l'alcool concentré, et en épuisant ensuite par l'alcool et l'éther le précipité desséché et pulvérisé. La mucine ainsi obtenue ne contenait pas de soufre, et elle renfermait dans 100 parties : carbone 52,17, hydrogène 7,01, azote 12,64, oxygène 28,18.

Eichwald extrait la mucine de l'*Helix pomatia* de la manière suivante.

Les animaux coupés en petits morceaux sont broyés avec du sable et bouillis avec de l'eau, la décoction est filtrée, le liquide est précipité par l'acide acétique, le coagulum est lavé d'abord avec de l'eau contenant de l'acide acétique, puis avec de l'eau pure et ensuite dissous dans un excès d'eau de chaux ; la solution est filtrée, précipitée de nouveau par l'acide acétique, et le précipité est lavé.

Dans le pus anormal et dans quelques exsudations pathologiques, ainsi que dans le sperme, on a trouvé des corps très-voisins de la mucine : la *pyine* et la *spermatine*. Ces deux substances ne sont que très-imparfaitement connues. La première se distingue de la mucine en ce qu'elle est précipitée par le *bichlorure de mercure* et par

l'*acétate neutre de plomb*. Dans les solutions de la seconde, l'*acide acétique* produit un précipité *soluble* dans un excès du réactif; la solution acétique est précipitée par le *ferrocyanure de potassium*.

§ 52.

2. — KÉRATINE.

Composition : La kératine renferme dans 100 parties :

	ÉPITHÉLIUM	ÉPIDERME	ONGLES	CORNE	POILS	PLUMES
Carbone.	51.53	50.28	51.00	51.03	50.65	52.457
Hydrogène.	7.03	6.76	6.94	6.80	6.3[illegible]	6.9[illegible]8
Azote..	16.64	17.21	17.51	16.24	17.14	17.7[illegible]9
Oxygène.	22.32	25.01	21.75	22.51	20.85	22.866
Soufre.	2.[illegible]8	0.74	2.80	3.42	5.00	
	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.000

Sa formule rationnelle est inconnue.

On n'a pas encore préparé chimiquement pure une *kératine*, qui serait l'élément essentiel du tissu corné, et la nature chimique de ce tissu n'est même pas encore suffisamment connue. Dans le tissu corné se rangent différentes parties de l'organisme animal dont la structure histologique ressemble à celle des cornes des ruminants. Toutes ces parties se composent dans leur première période de développement de cellules à noyaux, qui plus tard se transforment en écailles ou lamelles dépourvues de noyau. La membrane des cellules, leur contenu et le noyau paraissent être, dans le principe, différents au point de vue chimique. A ce groupe de substances appartiennent l'*epithélium*, l'*épiderme*, les *ongles*, les *sabots* de différents *animaux*, la *corne*, les *poils*, la *laine*, les *plumes*, la *baleine* et l'*écaille*.

Comme le montre le tableau précédent, ces matières offrent beaucoup d'analogie dans leur composition ; elles sont toutes azotées, et elles renferment des quantités plus ou moins grandes de soufre. Non-seulement leur composition, mais encore leurs produits de décomposition indiquent qu'elles ont avec les substances albuminoïdes des rapports intimes. Cependant on ne peut pas admettre l'existence d'une seule et même substance fondamentale dans la plupart de ces corps ; leurs réactions chimiques sont en beaucoup de points tout à fait semblables, et dans les cas où elles présentent des divergences, l'âge différent des différentes couches du tissu d'une part, et d'autre part le mélange avec d'autres matières appartenant également au tissu (substance intercellulaire) devraient être pris en considération.

Tous ces tissus sont presque complétement insolubles dans l'eau, l'alcool et l'éther; par l'ébullition avec de l'eau ils sont partiellement ramollis, *mais*

ils ne donnent pas de gélatine. Quelques-uns d'entre eux se dissolvent lorsqu'on les fait bouillir dans l'eau sous une pression de plusieurs atmosphères. L'alcool et l'éther leur enlèvent une petite quantité de matière grasse. Quand on les traite à l'ébullition par l'*acide sulfurique*, ils se décomposent en donnant de la *leucine* et *beaucoup de tyrosine* (4 0/0), de l'*ammoniaque* et des *acides gras*, parmi lesquels se trouve l'*acide propionique*. L'*acide azotique* les colore en jaune (acide xanthoprotéique) ; dans l *acide acétique très-concentré* ils se gonflent en donnant une gelée, et se dissolvent, à l'exception des poils, qui sont tout à fait insolubles dans ce liquide. Ils se dissolvent facilement dans les *alcalis ;* la solution alcaline mélangée avec de l'*acide acétique* donne un précipité blanc insoluble dans un excès du précipitant, et la réaction est accompagnée d'un dégagement d *hydrogène sulfuré*. La corne bouillie avec de l'eau dégage de l'hydrogène sulfuré.

Les plumes et les poils donnent une cendre qui contient des quantités assez grandes de *silice*.

Recherche. — Comme on n'a pas encore pu isoler une kératine bien caractérisée chimiquement, la recherche de cette substance est par suite impossible. L'histologie apprend à reconnaitre les *tissus* appartenant à cette catégorie.

§ 53.

3. — FIBROÏNE.

Composition centésimale : carbone 48.61, hydrogène 6.50, azote 17.34, oxygène 27.55.
Formule empirique : $C^{30}H^{23}Az^{5}O^{12}$.

La *fibroïne* se trouve dans la soie, dans les fils de la Vierge et dans les éponges.

La fibroïne est une masse blanche, brillante, friable, inodore et insipide, insoluble dans l'*eau*, l'*alcool*, l'*éther*, l'*acide acetique* et l *ammoniaque*, et qui est tout à fait différente des corps albuminoïdes, de la fibrine notamment.

Elle est insoluble dans une *lessive de potasse faible*, mais elle se dissout dans une lessive concentrée et à l'ébullition. Si l'on étend la solution alcaline avec de l'eau, la fibroïne se sépare inaltérée sous forme de flocons.

Les *acides azotique*, *sulfurique* et *chlorhydrique concentrés* la dissolvent également ; de la solution acide étendue avec de l'eau elle est précipitée par la *teinture de noix de galle*. Bouillie avec de l'acide sulfurique, elle donne, outre la *leucine*, beaucoup de *tyrosine* (5 pour 100) et aussi du *glycocolle* sous l'influence d'un traitement prolongé.

La fibroïne se dissout dans le *sulfate de cuivre ammoniacal*. Elle offre cela de particulier que, précipitée de ses solutions, elle affecte toujours l'état fibreux comme avant la dissolution.

Préparation. — De la soie ou des fils de la Vierge sont bouillis avec de l'eau, jusqu'à ce que celle-ci ne dissolve plus de matière gommeuse (séri-

cine), puis traités à chaud par de l'acide acétique concentré, qui enlève l'albumine ; par des lavages à l'eau on élimine l'acide acétique.

Recherche. — Le procédé à suivre pour la recherche de la fibroïne se trouve indiqué par ce qui précède ; la fibroïne se distingue suffisamment de la fibrine par son *insolubilité absolue dans l acide acetique*, par la manière dont elle se comporte en solution alcaline et par ses caractères physiques.

Séricine $C^{30}H^{25}Az^{5}O^{16}$. — On obtient la séricine en soumettant de la soie à une longue ébullition avec de l'eau dans une marmite de Papin. C est une masse jaunâtre, analogue à la gélatine, transparente, facilement soluble dans l'eau froide. Les solutions aqueuses offrent les réactions suivantes :

Elles sont précipitées par l'*alcool*, l'*acide tannique*, l'*acétate basique de plomb*, l'*azotate de protoxyde de mercure*, le *bichlorure d'étain*, le *chlore* et le *brome*.

La *solution acétique* donne avec le *ferrocyanure de potassium* un précipité verdâtre.

Bouillie avec de l'*acide sulfurique*, la séricine donne de la *leucine*, de la *tyrosine* et de la *sérine*, qui est un acide amidé cristallisable : $C^{6}H^{7}AzO^{6}$.

[L'enduit gommeux du fil de soie non décreusé est formé par de la séricine. D'après les recherches de *P. Bolley*, il n'y a dans les glandes du ver à soie qu'une seule substance, de la fibroïne molle, qui, s'échappant sous forme de deux fils séparés, se transforme superficiellement en séricine uniquement sous l'influence de l'air et par suite d'absorption d'oxygène et d'hydrogène : $C^{30}H^{25}Az^{5}O^{12}$ (fibroïne) $+ H^{2} + O^{4} = C^{30}H^{25}Az^{5}O^{16}$ (séricine).]

§ 54.

4. — GÉLATINE.

Composition centésimale : carbone 50.76, hydrogène 7.15, azote 18.32, soufre 0,56, oxygène 23.21.

La gélatine ainsi que la chondrine, dont il sera question dans le paragraphe suivant, sont comprises sous la dénomination générale de *colles animales ;* ce sont des substances qui n'existent pas toutes formées dans l'organisme, mais qui ne prennent naissance que par l'action de l'eau bouillante sur certains tissus animaux, que pour cette raison on nomme *collagènes*. Aux tissus collagènes appartiennent : les cartilages, le tissu osseux, le tissu conjonctif, le tissu de la cornée et une partie du tissu élastique. Tous ces tissus ont une organisation histologique, mais leur nature chimique n'est pas encore élucidée ; à froid ils sont insolubles dans l'eau, mais par une longue ébullition ils perdent leur structure histologique et se transforment, partiellement ou complétement, en gélatine ou en chondrine, dont la composition est semblable à celle du tissu primitif. On donne le nom de *gélatine* à la substance que l'on obtient en faisant bouillir avec de l'eau les os [1], les tendons, le tissu conjonctif, la corne de cerf, les pieds de veau et les écailles des poissons.

[1] [On a donné le nom d'*osséine* à l'élément organique des os qui se transforme en gé-

Scherer a trouvé dans le sang leucémique une substance qui offre les mêmes réactions que la gélatine.

A l'état pur, la gélatine est jaunâtre, presque incolore, transparente ou translucide, dure, cornée, vitreuse, cassante, inodore et insipide.

La gélatine se gonfle dans l'eau froide, sans s'y dissoudre sensiblement; elle se dissout dans l'eau chaude en donnant un liquide visqueux, qui *par le refroidissement se prend en une gelée.*

Cette sorte de coagulation sous l'influence du refroidissement a lieu même lorsque la solution gélatineuse est très étendue.

Si l'on traite la gélatine par de l'eau contenant de petites quantités d'un alcali ou d'un acide, elle se dissout même à froid. La gélatine est insoluble dans l'alcool et dans l'éther. Lorsqu'on la distille avec du peroxyde de manganèse et de l'acide sulfurique, elle donne les mêmes produits de décomposition que les matières albuminoïdes. L'*acide sulfurique* et les *alcalis caustiques* la décomposent avec formation d'*ammoniaque*, de *glycocolle*, de *leucine* (voyez § 114) et d'autres substances.

Au contact de l'air la gélatine entre en putréfaction plus facilement et plus rapidement qu'aucune autre substance animale : il se forme d'abord des corps acides, puis des produits ammoniacaux. Lorsqu'on la chauffe, elle se boursoufle, exhale une odeur de corne brûlée et donne un charbon brillant, difficilement combustible; la cendre contient du phosphate de chaux.

La solution aqueuse de la gélatine dévie fortement *à gauche* le rayon de lumière polarisé. A 30° centigrades le pouvoir rotatoire spécifique s'élève à environ — 130°. En présence des réactifs, elle se comporte comme il suit :

L'*alcool* donne avec les solutions aqueuses de la gélatine un précipité fibro-floconneux, qui se redissout dans l'eau.

Les *acides minéraux*, ainsi que les *acides organiques* ne précipitent pas les solutions de gélatine, à l'exception de l'*acide tannique* qui donne dans les solutions même très-étendues un abondant précipité jaunâtre (tannate de gélatine).

L'*eau de chlore* produit un précipité blanchâtre floconneux.

Le *bichlorure de mercure* donne un abondant précipité blanc.

Le *chlorure de platine* produit le même effet.

Les solutions de gélatine *ne sont pas précipitées* par les solutions d'*alun*, d'*argent*, de *cuivre*, de *protoxyde de mercure*, de *plomb* et de *fer* ; le *ferrocyanure* et le *ferricyanure de potassium* sont également sans action.

Les solutions de gélatine ne traversent pas le parchemin végétal, et possèdent par suite le caractère des substances colloïdes.

Les solutions alcalines de la gélatine dissolvent l'*oxyde de cuivre*, en don-

latine par l'ébullition dans l'eau. On obtient cette substance en faisant macérer les os dans l'acide chlorhydrique étendu, qui dissout les matières minérales et laisse l'osséine presque pure. L'osséine est insoluble dans l'eau froide et dans l'eau chaude, et elle offre la même composition que la gélatine].

nant un liquide violet foncé, qui devient rougeâtre à l'ébullition sans qu'il se précipite de protoxyde de cuivre.

Préparation. — Pour obtenir la gélatine aussi pure que possible, on fait bouillir dans l'eau, jusqu'à dissolution complète du tissu conjonctif, de la corne de cerf, des pieds de veau ou de la colle de poisson, on filtre le liquide bouillant, et en traitant pendant longtemps la gelée avec de l'eau froide on la dépouille de toutes les substances étrangères solubles dans l'eau.

Recherche. — La recherche de la gélatine offre quelque importance pratique, et dans certaines circonstances il peut aussi être intéressant de déterminer si un tissu animal appartient aux substances collagènes. Lorsqu'il s'agit de répondre à la question de savoir si un tissu (une tumeur par exemple) donne de la gélatine par ébullition avec de l'eau, on procède de la manière suivante :

On divise aussi finement que possible la substance, puis on l'introduit dans un ballon avec une quantité d'eau suffisante, et au moyen d'une lampe à alcool ou à gaz, ou sur un feu de charbon, ou dans un appareil à vapeur, on fait bouillir pendant au moins 6 ou 8 heures, ou mieux pendant 10 ou 12 heures, en ayant soin de renouveler l'eau évaporée. On filtre la solution bouillante, on en concentre une partie au bain-marie et on laisse refroidir. S'il s'est formé de la gélatine, le résidu *se prend par le refroidissement en une gelée*, même s'il n'y a que peu de gélatine, en supposant toutefois que la solution a été suffisamment concentrée ; si la concentration n'a pas été poussée assez loin, on évapore encore le liquide. On essaye une autre partie de la solution à l'aide des réactifs indiqués précédemment.

La manière dont la gélatine se comporte en présence des réactifs ne peut du reste servir qu'à confirmer le résultat de la première expérience et à distinguer la gélatine de la chondrine, *car le seul caractère à l'aide duquel on puisse reconnaître d'une manière certaine la substance gélatineuse, c'est sa séparation de sa solution aqueuse par refroidissement de celle-ci.*

Les caractères distinctifs de la gélatine d'avec la chondrine seront indiqués à propos de cette dernière.

§ 55.

5. — CHONDRINE.

Composition centésimale : carbone 49.93, hydrogène 6.61, azote 14.47, soufre 0.41, oxygène 28.58.

Tandis que la gélatine est fournie par les os et les tendons, par le tissu conjonctif, la corne de cerf, les pieds de veau et les écailles de poisson, la *chondrine* est un produit de l'action de l'eau bouillante sur les *cartilages permanents*, sur les cartilages embryonnaires et sur certaines altérations pathologiques des os (*enchondrome*)[1]. Sous le rapport des propriétés phy-

[1] [La matière du cartilage, qui se transforme en chondrine par ébullition dans l'eau, a été désignée sous le nom de *cartilagéine*. Elle est à peine connue].

siques aussi bien que relativement à la propriété que possède la solution chaude et concentrée de la chondrine de se prendre en gelée par le refroidissement, cette substance est peu différente de la gélatine, mais elle s'en distingue par la manière dont ses solutions aqueuses se comportent en présence des réactifs, ainsi que par les produits de décomposition qu'elle fournit.

L'*acide acétique* ajouté dans les solutions de la chondrine donne naissance à un abondant précipité blanc, qui ne se redissout pas dans un grand excès du réactif.

L'*acide sulfurique concentré* produit au contraire un précipité, qui se redissout immédiatement dans l'acide concentré.

L'*acide chlorhydrique* donne un précipité, qui se dissout dans le moindre excès de l'acide; l'*acide azotique* et l'*acide oxalique* se comportent de la même manière.

L'*acide tannique* au contraire ne produit qu'une faible opalescence.

Le *bichlorure de mercure* ne produit qu'un trouble.

L'*alun* donne immédiatement lieu à un abondant précipité blanc, qui se redissout facilement dans un excès du réactif.

Les *sels de plomb*, de *fer*, de *cuivre*, d'*argent* et de *protoxyde de mercure* donnent également des précipités en partie solubles dans un excès des réactifs.

Les solutions de chondrine donnent avec l'*alcool* et le *chlore* les mêmes réactions que les solutions de gélatine.

Les solutions de la chondrine sont également dextrogyres, mais beaucoup plus fortement que les solutions de gélatine. Leur pouvoir rotatoire spécifique est d'environ — 213°.

Bouillie avec de l'acide sulfurique, la chondrine ne donnerait que de la *leucine* et pas de *glycocolle*.

Bouillie avec de l'*acide chlorhydrique*, elle fournit, avec d'autres produits azotés, un sucre dextrogyre, difficilement cristallisable et n'entrant que lentement en fermentation (*chondroglycose*). La chondrine éprouve cette décomposition par l'action du suc gastrique à la température du corps.

Préparation. — On fait bouillir avec de l'eau jusqu'à dissolution des cartilages costaux, laryngiens ou articulaires. On traite la gelée comme il a été dit pour la gélatine. Pour avoir le produit tout à fait pur, on épuise par l'alcool le résidu desséché.

D'après *Hoppe-Seyler*, le procédé le plus convenable est le suivant:

On fait bouillir un peu les cartilages, afin de détacher le périchondre, puis après l'élimination de ce dernier on les coupe en minces fragments, que l'on fait macérer pendant quelques heures dans l'eau froide et qu'on fait ensuite bouillir durant trois quarts d'heure ou une heure dans une marmite de *Papin*, sous une pression de deux ou trois atmosphères. Lorsque le vase s'est refroidi à 100°, on filtre le liquide aussi rapidement que possible, on évapore la liqueur filtrée, on traite par l'eau froide, on dessèche encore le résidu, on le pulvérise, on le fait bouillir avec de l'alcool et on le des-

sèche à 120°. Pour éliminer les sels minéraux, on peut précipiter la solution de chondrine par l'acide acétique, immédiatement après la première filtration, et traiter le précipité par l'eau.

Recherche. — Avant de pouvoir procéder à la recherche de la chondrine, on doit tout d'abord déterminer si le corps auquel on a affaire est une matière gélatineuse, ce que l'on reconnaît à la propriété que possèdent les substances de ce groupe de se prendre en gelée par le refroidissement de leurs solutions même très-étendues. L'essai proprement dit revient alors établir la distinction d'avec la gélatine. On emploie dans ce but les réactifs qui viennent d'être indiqués.

§ 56.

6. — PEPTONES.

Sous cette dénomination, on comprend les produits de transformation des corps albuminoïdes sous l'influence de la digestion stomacale. Les peptones se trouvent par conséquent dans le contenu de l'estomac et de l'intestin grêle.

Ce sont des corps amorphes, blancs, inodores, qui non-seulement renferment les mêmes éléments que les corps albuminoïdes, mais encore paraissent posséder la même composition centésimale.

Les peptones se dissolvent dans l'eau en donnant des liquides à réaction acide faible, mais bien évidente, et qui dévient fortement *à gauche* la lumière polarisée.

Lorsqu'on fait bouillir les solutions aqueuses elles restent claires.

En outre, les solutions ne sont *pas* précipitées par les *acides minéraux étendus*, par l'*acide acétique*, par le *sulfate de cuivre*, le *perchlorure de fer* et le *ferrocyanure de potassium;* ce dernier réactif ne donne pas de précipité même dans les solutions acétiques.

L'*alcool* produit dans les solutions neutres, après concentration, un précipité floconneux blanc-gris, qui est soluble dans l'esprit-de-vin étendu.

Le *bichlorure de mercure* ainsi que l'*azotate de mercure* donnent un précipité floconneux blanc; l'*acetate neutre* et l'*acétate basique de plomb*, de même que l'*azotate d'argent*, produisent le même effet. Les solutions *acides* sont précipitées par le *glycocholate* et le *taurocholate de soude.*

L'*acide tannique* donne également lieu à une précipitation ; il en est de même du *chlore* et de l'*iode*.

L'*acide azotique* colore les peptones en jaune.

Chauffées avec du *bioxyde de cuivre* et de la *potasse*, elles donnent une solution violette.

Bouillies avec de l'*azotate de bioxyde de mercure* et un peu d'*acide azoteux*, elles se colorent en beau rouge. (Réaction de *Millon.*)

Tandis que les matières albuminoïdes ne traversent que très-peu les membranes animales et le parchemin végétal, le pouvoir diffusif des pep-

tones est très-considérable : elles passent avec une grande facilité à travers le parchemin végétal.

La *parapeptone de Meissner*, produit intermédiaire formé pendant la digestion stomacale des matières albuminoïdes, est probablement identique avec la *syntonine*.

On ne possède jusqu'à présent aucune méthode pour préparer les peptones à l'état pur.

§ 57.

7. — FERMENTS ANIMAUX.

Dans la salive, dans le suc gastrique et dans le suc pancréatique se trouvent des ferments très-actifs, très-voisins des corps albuminoïdes, qui ont la propriété, même en petite quantité, de produire des transformations chimiques. Des trois ferments[1] qui doivent exister dans le suc pancréatique, le premier exerce une action énergique sur l'*amidon*, qu'il convertit en *sucre*, le second possède, comme celui du suc gastrique, la propriété de transformer les *matières albuminoïdes* en *peptones*, et le troisième[2], qui n'est pas encore connu, opérerait le dédoublement des *graisses* en *acides gras* et *glycérine*, car les deux premiers sont sans action sur les matières grasses. Ces ferments sont très-importants pour la digestion, mais la théorie de leur action n'est pas encore expliquée, et en outre on n'a pas jusqu'à présent réussi à les isoler sous forme de combinaisons bien caractérisées, aussi leur composition n'est-elle pas connue. Ils possèdent tous la propriété d'être précipités de leurs solutions aqueuses par l'*alcool* et les *sels de plomb*. Ils sont azotés.

a. — PTYALINE. FERMENT SALIVAIRE.

Cohnheim a préparé de la manière suivante un ferment salivaire actif.

De la salive humaine fraîche fut fortement acidifiée avec de l'acide phosphorique, puis mélangée avec de l'eau de chaux jusqu'à réaction alcaline. Le précipité, composé de phosphate basique de chaux, de traces de matières albuminoïdes et du ferment salivaire, fut porté sur un filtre et lavé avec de l'eau distillée, dans laquelle le ferment entra en dissolution. Il mélangea le liquide filtré avec plusieurs fois son volume d'alcool absolu, et la ptyaline se précipita en légers flocons blancs. Pour obtenir le produit plus pur, la ptyaline fut de nouveau précipitée de la solution aqueuse au moyen de l'alcool, puis desséchée dans le vide en présence d'acide sulfurique.

[1] [La dissolution des matières albuminoïdes, la transformation de l'amidon en sucre et la décomposition des graisses par le suc pancréatique étaient autrefois attribuées à l'action d'un même ferment, que l'on désignait sous le nom de *pancréatine* et que l'on obtenait en précipitant le suc pancréatique par l'alcool. Mais, d'après les recherches de *Danilewski*, la pancréatine serait un mélange d'albumine, de caséine, de corps mal définis et de trois ferments spécifiques.]

[2] [*V. Paschutin* est cependant parvenu à isoler ce ferment. (Voyez plus loin.)]

Ainsi préparée, la ptyaline est jaunâtre et amorphe; chauffée sur une lame de platine, elle brûle complètement en dégageant une odeur de corne brûlée; elle est soluble dans l'eau, mais insoluble dans l'alcool.

La solution aqueuse convertit très-rapidement l'amidon en sucre, et la transformation a lieu aussi bien en solution neutre qu'en solution faiblement acide ou légèrement alcaline.

Elle n'est *pas* précipitée par l'*acide tannique*, le *bichlorure de mercure* et le *chlorure de platine*, mais elle l'est par l'*acétate de plomb basique*.

Avec l'*acide azotique*, la ptyaline de *Cohnheim* ne donne pas la réaction de l'acide xanthoprotéique.

b. — PEPSINE. FERMENT GASTRIQUE.

[*Brücke* prépare la pepsine de la manière suivante :

On lave avec de l'eau une portion de la muqueuse stomacale détachée de la tunique musculaire, puis on la fait digérer à 58° dans une solution d'acide sulfurique (1 partie d'acide pour 20 d'eau), jusqu'à ce que la majeure partie de la masse soit dissoute. On neutralise la solution filtrée avec de l'eau de chaux, on rassemble le précipité, on le lave avec de l'eau, puis on le dissout dans l'acide chlorhydrique étendu, et on le mélange peu à peu avec une solution saturée de cholestérine dans 4 parties d'alcool et 1 partie d'éther. La cholestérine se précipite en entraînant la pepsine; on agite à plusieurs reprises le précipité avec le liquide, on filtre, on lave le précipité avec de l'acide acétique dilué, puis avec de l'eau pure, jusqu'à élimination de tout l'acide chlorhydrique. On enlève ensuite toute la cholestérine en traitant par l'éther le liquide aqueux. On filtre ce dernier, qui est une solution concentrée de pepsine, et on le laisse évaporer à l'air.

Ainsi obtenue, la pepsine est une substance azotée amorphe, blanc grisâtre, soluble dans l'eau et les acides étendus. Les solutions acidifiées avec de l'acide chlorhydrique jouissent d'une puissance digestive considérable pour les matières albuminoïdes; bouillies avec de l'acide azotique et saturées par l'ammoniaque, elles ne se colorent pas en jaune; la chaleur, le bichlorure de mercure, l'iode, le tannin et l'acide azotique ne les précipitent pas, mais elles sont précipitées par le chlorure de platine et par l'acétate neutre et l'acétate basique de plomb; elles ne coagulent pas la caséine du lait.

La pepsine, préparée d'après les procédés de *Payen* ou de *Schmidt*, est précipitée par le sublimé et l'acide tannique, et elle coagule la caséine du lait; elle est donc beaucoup moins pure que la pepsine de *Brücke* (elle est mélangée avec des matières albuminoïdes et des peptones).

Suivant *Brücke* et *Wittich*, le liquide musculaire renfermerait de la pepsine; on en trouverait aussi dans l'urine, d'après *Brücke*.]

c. — FERMENT PANCRÉATIQUE SACCHARIGÈNE.

De l'infusion du pancréas du porc et du chien fraîchement préparée à la température de la glace, *Cohnheim* a extrait le ferment saccharigène du pancréas en suivant la même méthode que pour la préparation de la ptyaline.

Les solutions de ce ferment, qui est peut-être identique avec la ptyaline, sont sans action sur les graisses et les matières albuminoïdes, mais elles transforment avec une très-grande rapidité l'*amidon* en *sucre*.

d. — FERMENT PANCRÉATIQUE PEPTOGÈNE.

Ce ferment a été préparé par *Danilewsky* de la manière suivante :

Du suc pancréatique naturel (ou une infusion de pancréas) fut mélangé avec un excès de magnésie calcinée et le mélange filtré fut agité avec du *collodion*. Il se forma un précipité gélatineux, qui contenait le ferment avec d'autres substances. Le précipité fut rassemblé sur un filtre, lavé avec de l'eau, desséché et traité par un mélange d'alcool et d'éther, dans lequel une partie entra en dissolution. La portion restée non dissoute céda le ferment à l'eau.

La solution aqueuse ainsi obtenue était jaune pâle ; avec l'acide *chlorhydrique* étendu et l'*acide acétique* elle se troublait, et le trouble disparaissait en présence d'un excès des réactifs ; avec l'*acide azotique* elle ne donnait pas la réaction de l'acide xanthoprotéique.

En solution neutre, ou même faiblement alcaline, le ferment ainsi préparé dissoudrait la fibrine floconneuse à 35 ou 45° et la transformerait en peptone. Le liquide séparé par filtration du précipité produit par le collodion convertirait l'amidon en sucre.

[*V. Paschutin* a remarqué que les ferments pancréatiques (ainsi que les ferments de la muqueuse intestinale : voyez § 243) peuvent être isolés les uns des autres par dialyse à travers une paroi d'argile. Avec l'extrait aqueux de la glande, la filtration est difficile, mais la séparation s'effectue mieux si l'extrait est préparé avec des solutions salines concentrées, et il se trouve que les différents sels enlèvent chaque ferment en proportions variables, et que certains sels même ne dissolvent qu'un seul ferment, et cela en plus forte proportion que l'eau pure. Ainsi le ferment peptogène est extrait, presque à l'état de pureté, par le sel de Seignette, le sulfite de soude, etc.; le ferment saccharigène est dissous par l'arséniate de potasse seul ou mélangé jusqu'à réaction neutre avec de l'ammoniaque ; celui qui agit sur les graisses, par le bicarbonate de soude, l'antimoniate de potasse, etc.]

QUATRIÈME GROUPE

HYDRATES DE CARBONE

§ 58.

Les hydrates de carbone sont généralement des combinaisons neutres et indifférentes, c'est-à-dire qui ne sont ni acides, ni basiques ; ils sont tous non volatils, ils donnent à la distillation sèche des *produits acides*, et comme produit final de leur décomposition par les agents oxydants, ils fournissent de l'*acide oxalique*.

En outre, ils sont incolores, inodores et insipides, mais relativement à leur solubilité ils présentent les propriétés les plus variées. Ils sont tous solides, et les uns sont cristallisés, les autres organisés histologiquement ou bien amorphes. Les acides concentrés les décomposent avec formation d'acide oxalique, d'acide saccharique et d'acide mucique. La plupart sont transformés en glucose par les acides étendus. L'acide azotique convertit quelques-uns d'entre eux en *corps nitrés* explosifs.

§ 59.

1. — CELLULOSE.

Composition centésimale : carbone 43.24, hydrogène 6.30, oxygène 50.46.
Formule : $C^{12}H^{10}O^{10}$.

La cellulose, le principal et peut-être le seul élément de la paroi des utricules des plantes, est par suite très-répandue dans le règne végétal ; elle ne se trouve dans le règne animal que dans les êtres inférieurs. On l'a rencontrée dans le manteau de la *Phallusia mammillaris*, dans l'enveloppe cartilagineuse des *ascidies* simples, dans le manteau coriacé des *cynthies*, enfin dans le tube extérieur des *salpes*.

La cellulose convenablement purifiée possède un aspect extérieur variable avec les substances desquelles elle a été extraite, et elle présente cela de commun avec la *chitine*, qu'à l'état purifié elle offre ordinairement encore, comme cette dernière, la forme du tissu qui a servi à la préparer. Mais en général elle est blanche, inodore et insipide, *insoluble* dans l'eau, l'alcool, l'éther, les huiles grasses et volatiles, les acides (étendus) et les alcalis. A la distillation sèche elle donne des produits *acides* (parmi lesquels on trouve l'acide acétique) et des substances huileuses empyreumatiques. Bouillie avec de l'acide sulfurique, la cellulose se transforme en glucose. L'*iode* lui communique une belle couleur *bleu violet*.

L'*acide azotique concentré* décompose la cellulose en donnant naissance à

des combinaisons dans lesquelles l'hydrogène est remplacé par AzO^4. Toutes ces combinaisons sont *explosives* (xyloïdine, coton-poudre ou pyrolignine).

§ 60.

2. — PARAMYLON.

Composition centésimale : carbone 44.44, hydrogène 6.18, oxygène 49.38.
Formule : $C^{12}H^{10}O^{10}$.

Cette substance, isomère de l'amidon ordinaire, n'a été trouvée jusqu'à présent que dans une espèce d'infusoire : l'*Euglena viridis*. Ces infusoires contiennent un grand nombre de petits grains, qui, lorsqu'on écrase les animaux sous le microscope, s'échappent en abondance, sans présenter aucune adhérence entre eux. Ces grains, après avoir été isolés et purifiés, apparaissent sous forme de corps semblables à l'amidon et offrent les propriétés suivantes :

Le paramylon est une masse blanche, grenue, qui est soluble dans une lessive de potasse étendue, mais qui par l'acide chlorhydrique se précipite de cette solution sous forme d'un corps transparent, opalescent et gélatineux, et en même temps, tout le liquide se prend en une gelée, s'il n'est pas très-étendu. Sous leur forme primitive, de même que lorsqu'ils ont été modifiés par la potasse, les grains sont complétement insolubles dans l'eau et les acides étendus. La substance modifiée par la potasse, préalablement desséchée, se gonfle dans l'eau. Les grains inaltérés sont blancs ; ils offrent beaucoup de ressemblance avec les grains de l'amidon du froment, ils sont seulement plus petits que ces derniers. La substance desséchée, purifiée par la potasse, etc., se présente sous forme de petits fragments irreguliers, transparents, analogues à la gomme, légèrement jaunâtres, tenaces, très-difficiles à réduire complétement en poudre et qui ne perdent entièrement leur eau adhérente qu'à 110°.

Chauffé, le paramylon fond et brûle en dégageant une odeur analogue à celle du sucre.

Le paramylon est insoluble dans l'*ammoniaque* caustique ; si les solutions potassiques sont concentrées, l'*esprit-de-vin acidulé* sépare le paramylon inaltéré, sous forme de flocons blancs.

Les *solutions salines* sont sans action sur le paramylon.

Si l'on mélange la solution alcaline avec de l'*alcool* concentré (non acidulé), il se précipite une combinaison, qui est blanche et floconneuse, mais qui contient toujours un peu d'acide carbonique. Cette combinaison est facilement décomposable par l'acide carbonique, et un courant de ce gaz dirigé dans la solution alcaline en sépare le paramylon presque pur.

Le paramylon n'est transformé en sucre ni par l'*acide sulfurique étendu*, ni par la *diastase*.

Bouilli pendant longtemps avec de l'*acide chlorhydrique fumant*, il se transforme en un sucre fermentescible.

Si l'on chauffe le paramylon à 200°, il se colore en brunâtre sans fondre, et il cède alors à l'eau un corps, qui est insipide et qui laisse par l'évaporation une substance gommeuse, insoluble dans l'alcool.

Lorsqu'on traite le paramylon par l'*acide azotique*, il se forme une grande quantité d'acide oxalique.

L'*iode* ne produit pas la coloration bleue caractéristique de l'amidon.

Préparation. — La préparation du paramylon est très-compliquée. Une quantité aussi grande que possible d'*Euglena viridis* est épuisée d'abord par l'éther et l'alcool, et ensuite par un mélange bouillant d'alcool et d'acide chlorhydrique, afin d'éliminer la matière colorante; le résidu délayé avec de l'eau est versé sur une toile de coton, qui laisse passer les grains de paramylon et retient l'enveloppe des animaux. Dans l'eau trouble blanchâtre, qui a traversé la toile, les grains de paramylon se séparent, après un long repos, sous forme d'un dépôt blanc brillant.

Pour obtenir le produit plus pur, on dissout dans la potasse caustique ce dépôt bien lavé et l'on précipite par l'acide chlorhydrique ; ces opérations doivent être répétées plusieurs fois. Enfin le paramylon est précipité de la solution potassique par un mélange d'acide chlorhydrique et d'alcool (ce dernier absorbe un peu de matière colorante), et le précipité est lavé avec soin.

Recherche. — Le paramylon est caractérisé par la manière dont il se comporte en présence des dissolvants et de l'iode, par son inaptitude à se convertir en sucre sous l'influence de l'acide sulfurique étendu et de la diastase, par sa transformation en sucre au contact de l'acide chlorhydrique fumant, et en une substance gommeuse par l'action de la chaleur. On peut aussi, pour plus de certitude, avoir recours à l'analyse élémentaire.

§ 61.

3. — GLYCOGÈNE. AMIDON ANIMAL.

Composition centésimale: carbone 44.45, hydrogène 6.17, oxygène 49.38.
Formule : $C^{12}H^{10}O^{10}$.

Cet hydrate de carbone est avant tout un élément du foie, mais il se trouve aussi dans un grand nombre d'organes embryonnaires et de productions pathologiques, dans plusieurs organes chez les diabétiques, dans la chair des herbivores.

C'est une poudre blanche comme la neige, farineuse, complétement amorphe au microscope (ce qui le distingue de l'amidon), se gonflant dans l'eau et se dissolvant rapidement à chaud en donnant un liquide opalescent, qui devient clair, lorsqu'on y ajoute de la potasse caustique.

Les solutions aqueuses du glycogène sont fortement *dextrogyres*.

Le glycogène est insoluble dans l'*alcool* et dans l'*ether*.

La salive, le suc pancréatique, la bile, le sang, la diastase, ainsi que les acides étendus transforment rapidement le glycogène dissous en sucre de raisin.

L'*acide azotique* le convertit à froid en *xyloïdine*, à chaud en *acide oxalique*.

L'*iode* produit une coloration brun marron ou rouge foncé, mais non la couleur bleue caractéristique de l'amidon. Il faut éviter l'emploi d'un excès de réactif.

L'*ammoniure de cuivre* dissout le glycogène en donnant un liquide bleu; l'acide chlorhydrique le sépare de cette dissolution.

Si à une dissolution de glycogène on ajoute un peu de *sulfate de cuivre* et ensuite de la *potasse caustique*, l'hydrate de bioxyde de cuivre précipité se dissout, mais lorsqu'on chauffe il ne se sépare pas de protoxyde de cuivre.

La solution aqueuse est précipitée par l'*acétate basique de plomb*.

Préparation. — Les liquides opalescents, troubles et floconneux, obtenus en injectant avec de l'eau froide le foie dépouillé de sang d'un enfant ou même d'un adulte, sont acidifiés avec de l'acide acétique, puis bouillis et filtrés rapidement pour séparer le coagulum albumineux produit; le liquide filtré est ensuite mélangé avec le double de son volume d'alcool à 90°. Le précipité floconneux résultant de ce traitement est, après plusieurs heures de repos, rassemblé sur un filtre, lavé avec de l'alcool et dissous dans l'eau; la solution aqueuse est de nouveau mélangée avec un peu d'acide acétique et chauffée à l'ébullition, afin de précipiter le reste des matières albuminoïdes dissoutes, que l'on sépare par filtration. La liqueur filtrée, mélangée avec trois fois au moins son volume d'alcool à 90 pour 100, donne le glycogène sous forme d'un précipité floconneux blanc comme la neige. Celui-ci est rassemblé sur un filtre, puis lavé avec de l'éther, afin d'éliminer la petite quantité de graisse qu'il renferme, et enfin desséché.

[On peut aussi, pour obtenir le glycogène parfaitement pur, suivre le procédé suivant, indiqué par *Brücke*. On introduit pendant quelque temps le foie frais dans de l'eau bouillante; on l'en retire ensuite pour l'y introduire de nouveau, après l'avoir trituré à l'état de bouillie; on fait bouillir, on filtre et l'on refroidit rapidement par de l'eau froide ou de la glace. On ajoute alternativement à la liqueur de l'acide chlorhydrique et de l'*iodo-mercuriate de potassium*[1], aussi longtemps qu'il se produit un précipité; on filtre et l'on ajoute de l'alcool qui précipite le glycogène. On lave celui-ci d'abord à l'alcool faible, puis à l'alcool fort, pour qu'il se détache aisément du filtre. Pour purifier complètement le glycogène, on l'épuise encore avec de l'éther. Le produit ainsi obtenu ne contient ni azote, ni matières minérales, et l'iode le colore en rouge et non en brun.]

Recherche. — La recherche du glycogène est basée sur la préparation de ce corps à l'état pur et sur la manière dont il se comporte avec les réactifs mentionnés précédemment. Le glycogène peut être facilement distingué de l'amidon par l'examen microscopique (granules amorphes et absence des

[1] [Pour préparer ce réactif, on précipite une solution de sublimé par l'iodure de potassium, on lave le précipité et on le dissout dans une solution bouillante d'iodure de potassium jusqu'à saturation de la liqueur.]

grains d'amidon), par la manière dont il se comporte en présence de l'eau et de l'iode. En outre, on constatera la facile transformation du glycogène en sucre. La préparation de ce corps doit être conduite aussi rapidement que possible, parce que dans les tissus où, jusqu'à présent il a été rencontré, se trouvent aussi des ferments saccharigènes.

§ 62.

4. — DEXTRINE.

Composition centésimale : carbone 44.45, hydrogène 6.17, oxygène 49.38.
Formule : $C^{12}H^{10}O^{10}$.

État naturel : La dextrine se rencontre dans la chair du cheval, dans le sang des herbivores (dans le sang des poumons principalement), dans le foie des chevaux nourris avec de l'avoine, dans le contenu de l'intestin après l'ingestion de matières amylacées.

Telle qu'on l'extrait des substances animales, la dextrine est une poudre blanche, peu cohérente, devenant d'abord transparente au contact de l'eau, mais s'y dissolvant ensuite. Elle est insoluble dans l'alcool et dans l'éther, insipide et incolore.

Les solutions aqueuses dévient fortement *à droite* la lumière polarisée (le pouvoir rotatoire spécifique est égal à environ + 150°), et à l'état concentré elles possèdent un pouvoir adhésif énergique.

L'*alcool* précipite la dextrine de ses solutions aqueuses sous forme d'une masse demi-solide.

Les solutions aqueuses de la dextrine ne sont *pas* précipitées par l'*acétate neutre* et le *sous-acétate de plomb*, le *sulfate de fer* et l'*eau de baryte ;* mais elles le sont par l'*eau de chaux*, par l'*ammoniaque* mélangée avec de l'*acétate basique de plomb*, ainsi que par le *chlorure de zinc*.

Si aux solutions de dextrine on ajoute un peu de *potasse* et de *sulfate de cuivre*, on obtient une solution bleu foncé, de laquelle il ne se sépare que des traces de protoxyde de cuivre lorsqu'on chauffe.

Une solution d'*iode* dans l'*iodure de potassium* colore les solutions de dextrine en *violet rougeâtre*. Bouillie avec de l'*acide azotique*, la dextrine donne de l'*acide oxalique*, mais pas d'acide mucique.

L'*acide sulfurique* étendu, la *salive* ainsi que la *diastase* transforment très-facilement la dextrine en sucre.

Lorsqu'on la laisse fermenter avec du fromage et de la craie, elle fournit de l'*acide lactique de fermentation*.

Préparation. — *Limpricht* a préparé la dextrine avec la chair du cheval en se servant du procédé suivant : on délaye avec de l'eau froide la chair hachée menu (100 kilog.); on filtre à travers une toile, on presse le résidu, on fait bouillir les liquides obtenus pour séparer l'albumine, on précipite avec de l'eau de baryte, on évapore au bain-marie dans des capsules plates la liqueur filtrée et, après que la *créatine* s'est séparée à l'état cristallin,

on concentre plus fortement le liquide. Il se sépare des masses gélatineuses, qui se composent de dextrine et d'une substance cristalline. On dissout ces masses dans l'eau, on mélange la solution froide avec un peu d'acide chlorhydrique et l'on précipite avec de l'alcool absolu. Le liquide séparé par filtration des masses gélatineuses contient encore beaucoup de dextrine et on le précipite également par l'alcool absolu.

On purifie la dextrine impure ainsi obtenue en précipitant plusieurs fois par l'alcool absolu la solution aqueuse froide acidulée avec de l'acide chlorhydrique.

Recherche. — La recherche de la dextrine repose sur la préparation de ce corps à l'état pur et sur la constatation de ses propriétés. La dextrine se distingue de l'amidon par son état amorphe, sa réaction en présence de l'eau et de l'iode ; du glycogène par la forme sous laquelle l'alcool la sépare de ses solutions aqueuses, en outre par le défaut d'opalescence de ses solutions et enfin par la manière dont elle se comporte en présence de l'iode et du sous-acétate de plomb.

§ 65.

5. — GLUCOSE, SUCRE DE RAISIN, SUCRE DE DIABÈTE.

Composition centésimale :

Anhydre :	Carbone.	40,00	Cristallisé	36,36.
	Hydrogène.	6,66		7,07.
	Oxygène.	53,34		56,57.
		100,00		100,00.
Formules :		$C^{12}H^{12}O^{12}$		$C^{12}H^{12}O^{12} + 2$ aq.

État naturel : A l'*état normal*, on trouve la glucose dans le contenu de l'intestin grêle et dans le chyle après l'ingestion d'aliments amylacés et sucrés, dans le sang (en grande quantité dans le sang de la veine hépatique), dans le tissu musculaire, dans la lymphe, dans l'œuf de la poule, couvé et non couvé (dans le blanc et dans le jaune), dans l'urine du fœtus de la vache de 5 à 7 mois, et dans celle du mouton de 2 mois, dans les liquides amniotique et allantoïdien des bœufs, des moutons et des porcs, dans le foie, dans le thymus, dans l'urine des femmes enceintes. L'existence du sucre dans l'urine normale est douteuse. A l'*état pathologique*, la glucose se rencontre en grande quantité dans l'urine des personnes atteintes de diabète sucré, peut-être aussi dans d'autres affections, à la suite de l'irritation ou de la blessure de la moelle allongée ; dans le sang des diabétiques, dans la salive, dans les matières vomies, dans la sueur, dans les reins, la rate, les poumons et les fèces.

La glucose pure cristallise rarement d'une manière bien nette, elle se présente ordinairement à l'état de masses mamelonnées, friables, ou en forme de choux-fleurs, quelquefois cependant elle est en lamelles rhomboïdales. Elle est blanche ou bien jaunâtre (mais avec le temps elle prend une couleur un peu plus foncée), inodore ; elle a une saveur moins sucrée que

le sucre de canne, qui ressemble à celle du sucre de lait; elle est soluble dans une partie et un tiers de son poids d'eau et en toutes proportions dans l'eau bouillante. Elle se dissout en outre dans l'alcool aqueux, mais plus difficilement dans l'alcool absolu. A 100° elle perd son eau de cristallisation (2 équiv.); chauffée plus fortement, elle se transforme en *caramel*, elle donne alors des produits de distillation acide, et un charbon brillant volumineux, difficilement combustible. Elle est *directement fermentescible*, c'est-à-dire qu'elle se dédouble en présence de la levûre et à la température ordinaire en acide carbonique et en alcool. $C^{12}H^{12}O^{12}$ donnent 2 équiv. d'alcool $= C^8H^{12}O^4$ et 2 équiv. d'acide carbonique $= C^4H^8$. Au contact des membranes animales et des corps albuminoïdes, elle donne de l'*acide lactique* et de l'*acide butyrique*. L'acide azotique la transforme en *acide saccharique* et *acide oxalique*. Sa solution aqueuse dévie *à droite* la lumière polarisée. Elle présente, après qu'elle a été abandonnée pendant longtemps à elle-même, ou lorsqu'on l'a chauffée et laissée se refroidir, la rotation spécifique constante $\alpha = +53°,5$. Immédiatement après la dissolution le pouvoir rotatoire est plus fort. Enfin la glucose forme, comme le sucre de canne, avec la potasse, la chaux et l'oxyde de plomb, des combinaisons appelées *saccharates*; avec le sel marin, elle donne un composé bien cristallisé.

Réactions des solutions sucrées.

1. Si l'on mélange dans un ballon une solution de sucre avec un peu de levûre, si au moyen d'un tube abducteur on fait communiquer le ballon avec une cloche pleine de mercure, ou avec de l'eau de baryte à l'aide d'un tube de verre courbé à angle droit et plongeant au-dessous du niveau de l'eau, et si on maintient l'appareil à une température de 12 à 25°, la solution sucrée se trouble au bout de peu de temps, elle commence à se couvrir d'une écume abondante et il se dégage des bulles gazeuses qui se succèdent régulièrement et qui sont formées d'acide carbonique. Suivant la quantité de la solution sucrée, le dégagement du gaz cesse au bout d'un temps plus ou moins long, le liquide devient clair, il a complétement perdu sa saveur sucrée, qui a été remplacée par un goût vineux (fermentation).

2. Si l'on mélange une solution de sucre avec un peu de potasse caustique et si on ajoute ensuite du *sulfate de cuivre*, il ne se produit pas de précipité, ou s'il s'en est déjà formé un, il se redissout en donnant un liquide d'un beau bleu; si maintenant on chauffe doucement, la liqueur se colore en jaune-orange, elle se trouble et enfin il s'y forme un précipité rouge-jaune de *protoxyde de cuivre* (réaction de *Trommer*).

Les solutions sucrées potassiques offrent par conséquent la propriété de réduire les sels de bioxyde de cuivre.

3. Si l'on mélange une solution de sucre avec une *solution alcaline d'oxyde de bismuth* (*voyez* page 52 pour la préparation de ce réactif) et si l'on fait bouillir pendant quelques minutes, le liquide prend très-prompte-

ment une coloration brun foncé et enfin noire, et par le repos il se sépare une poudre noire (réaction de *Böttcher*).

4. Si aux solutions de glucose on ajoute une *lessive de potasse* et si l'on fait bouillir, les liqueurs se colorent peu à peu en *rouge-brun*, si l'on ajoute ensuite de l'acide azotique, il se développe une odeur piquante particulière, qui rappelle soit celle du sucre brûlé, soit celle de l'acide formique (*Moore*, *Malaguti*, *Heller*).

5. Si aux solutions étendues de glucose on ajoute une solution de *carmin d'indigo* rendue alcaline par un peu de carbonate de potasse et si l'on fait bouillir, le liquide sucré se colore, s'il n'est pas trop concentré, d'abord en vert, puis en rouge pourpre, en rouge pur si le sucre est en quantité plus grande, et enfin en jaune. Si maintenant on agite la solution encore bouillante, elle se colore de nouveau en rouge pourpre, puis en vert et enfin en bleu. Mais après un long repos la coloration jaune reparaît. Cette réaction est très sensible (*Mulder*, *Neubauer*).

6. Si à une solution de glucose on ajoute une solution de *bile de bœuf* purifiée, puis si l'on y verse par petites portions, jusqu'à disparition du précipité formé, de l'*acide sulfurique concentré pur*, le liquide se colore en rouge cerise pâle, en pourpre, et enfin en un beau violet foncé (réaction de *Pettenkofer*).

7. Si l'on évapore au bain-marie une solution de glucose avec de l'*acide sulfurique étendu*, il reste un résidu noir, brillant (*Runge*). L'*acide chlorhydrique* agit d'une manière analogue (*Reich*).

8. Si l'on mélange une solution de glucose étendue avec une solution d'*azotate d'argent* contenant de l'ammoniaque et si l'on fait bouillir pendant quelques minutes, les parois du tube d'essai se recouvrent d'un dépôt d'argent brillant. Mais il est à remarquer que d'autres substances, comme l'aldéhyde, l'acide tartrique, etc., donnent lieu à une réaction semblable.

9. Si l'on humecte avec une solution de glucose un tissu de laine bien propre (mérinos) trempé dans du *bichlorure d'étain* et desséché, et si l'on chauffe à 100°, il se forme à la place humectée une tache noire brillante (*Maumené*). Mais indépendamment du sucre, d'autres hydrates de carbone produisent aussi ce phénomène.

10. Si l'on mélange une solution alcoolique de glucose avec une solution alcoolique de *potasse caustique*, il se sépare immédiatement des flocons blancs de *saccharate de potasse* (2KO, $C^{12}H^{12}O^{12}$), qui se déposent peu à peu au fond du vase sous forme d'un précipité demi-fluide. A l'air, ce précipité devient déliquescent et attire l'acide carbonique.

11. Si l'on sature une solution de glucose avec du sel marin et si l'on abandonne la solution à l'évaporation spontanée, la combinaison NaCl, $2(C^{12}H^{12}O^{12}) + 2HO$ se sépare (souvent au bout d'un long temps seulement) en doubles pyramides hexagonales assez grosses, incolores et transparentes. Les cristaux sont plus difficilement solubles dans l'alcool concentré que le sucre de raisin, ils sont cependant facilement solubles dans l'eau.

12. Les solutions de glucose ne sont précipitées par l'*acétate neutre* et l'*acétate basique de plomb* qu'*en présence de l'ammoniaque.*

Préparation. — Le procédé le plus facile pour extraire le sucre de l'urine diabétique est en général le suivant. L'urine est évaporée au *bain-marie* jusqu'à consistance sirupeuse et abandonnée à elle-même. Au bout d'un long temps, qu'il est impossible de déterminer approximativement, le sucre cristallise sous forme de masses jaunâtres, friables. On réussit quelquefois à favoriser la cristallisation en arrosant à plusieurs reprises le résidu sirupeux avec de l'éther et en laissant celui-ci s'évaporer spontanément. En traitant par l'alcool absolu (qui dissout l'urée, les matières extractives, etc.) et en faisant recristalliser plusieurs fois dans l'alcool et dans l'eau, on obtient le sucre plus pur.

En se servant de la combinaison avec le sel marin on peut préparer le sucre de diabète chimiquement pur. Dans ce but, on dissout les cristaux dans l'eau et on précipite par le sulfate d'argent; le liquide séparé par filtration du chlorure d'argent est évaporé et le résidu épuisé par l'alcool, qui dissout le sucre. Par des cristallisations répétées on obtient celui-ci complétement pur (*Lehmann*).

Recherche. — La recherche du glucose, abstraction faite de sa préparation à l'état pur, qui est en général difficile, peut être effectuée par les moyens suivants : 1° par la polarisation circulaire et la détermination du pouvoir rotatoire spécifique; 2° par la fermentation; 3° à l'aide de la réaction de *Trommer*. Les réactions avec la solution alcaline de bismuth, avec la potasse, avec le carmin d'indigo, etc., peuvent servir dans certaines circonstances pour confirmer les résultats obtenus, mais elles sont insuffisantes par elles-mêmes. La préparation de la combinaison avec le sel marin peut également être utilisée pour la recherche du sucre, mais elle n'est pas toujours facile à réussir.

I. — Recherche du sucre dans l'urine.

La preuve irréfutable de la présence du sucre dans l'urine est fournie par l'extraction en substance du sucre pur; mais, abstraction faite de ce que la préparation de ce corps à l'état pur ne réussit que si l'urine renferme des proportions assez considérables de sucre, il se trouve quelquefois dans l'urine diabétique une grande quantité de sucre qui est tout à fait incristallisable, et sous ce rapport aussi bien que relativement à son pouvoir rotatoire (il dévie *à gauche* la lumière polarisée), il se comporte comme le *sucre de fruits*. Dans ces cas, le résidu demeure sirupeux pendant des mois et il ne présente pas de trace de cristallisation. Aussi, pour déterminer la présence du sucre dans l'urine, vaut-il mieux procéder comme il suit :

1. On remplit à moitié un tube d'essai avec de l'urine, on mélange avec une *lessive de potasse* (un excès ne nuit pas) et l'on chauffe pendant quelques secondes très-doucement au-dessus d'une lampe à alcool simple ou d'une lampe à gaz (s'il se produit un abondant précipité de phosphates terreux,

on filtre). On ajoute maintenant avec précaution une solution étendue de *sulfate de cuivre* tant que le précipité qui se forme se redissout en donnant un liquide bleu d'azur, et l'on chauffe *doucement*. S'il y a du sucre, on voit apparaître très-promptement dans le liquide des bandes jaunes, qui vont toujours en augmentant, et enfin tout le liquide prend une belle coloration rouge-jaune produite par du protoxyde de cuivre séparé. Si l'on abandonne le tube au repos, le protoxyde de cuivre se dépose peu à peu au fond du liquide sous forme d'un précipité rouge-jaune. La réduction du bioxyde de cuivre a lieu complétement même à froid au bout de quelque temps. Dans cette réaction il faut éviter de faire bouillir la liqueur, parce que d'autres substances, les matières albuminoïdes notamment, peuvent aussi précipiter un peu de protoxyde de cuivre dans des solutions alcalines.

2. On construit un appareil à acide carbonique de *Fresenius*, comme celui qui est représenté par la figure 46, en choisissant des ballons d'environ 75 à 90$^{c.c.}$ de capacité. Dans le ballon A on verse 30 ou 40 grammes d'urine, un peu d'acide tartrique (une couple de gouttes) et un peu de levûre de bière, et l'on remplit à peu près à moitié le ballon B avec de l'eau de baryte. On ferme ensuite hermétiquement l'appareil à l'aide des bouchons et on l'abandonne à lui-même à une température de 15 à 20° (dans une couveuse par exemple). S'il y a du sucre, la fermentation s'effectue très-régulièrement en donnant lieu aux phénomènes indiqués précédemment. L'acide carbonique est complétement absorbé par l'eau de baryte, et il se sépare dans le ballon B du carbonate de baryte sous forme d'une poudre blanche, brillante, tandis que dans le ballon A il reste un liquide exhalant une odeur vineuse.

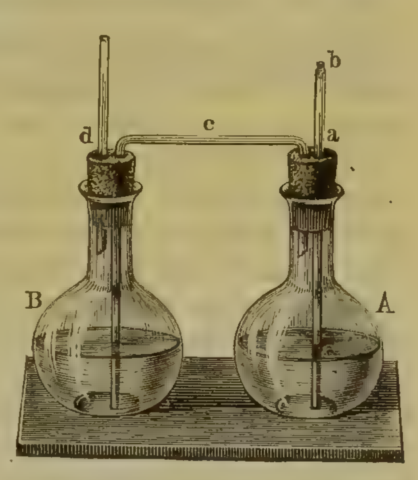


Fig. 46.

3. Un troisième échantillon de l'urine est mélangé avec un excès de *lessive de potasse*, puis chauffé à l'ébullition dans un tube d'essai, au-dessus d'une lampe à alcool simple ou d'une lampe à gaz; s'il y a du sucre, le liquide se colore peu à peu en rouge brun, et l'acide azotique concentré dégage une odeur sucrée particulière et en même temps piquante.

4. On mélange un quatrième échantillon avec une *solution alcaline d'oxyde de bismuth* et l'on procède comme il a été indiqué précédemment (page 132, n° 3).

5. 100 ou 150 grammes d'urine sont évaporés au bain-marie dans une capsule de porcelaine, jusqu'à consistance sirupeuse, et abandonnés à cristallisation. On peut en outre s'assurer si le résidu a une saveur sucrée.

En supposant qu'il n'existe pas d'autres substances douées d'un pouvoir rotatoire, on peut aussi reconnaître la présence du sucre dans l'urine au moyen du *polarimètre*.

Les trois premières méthodes employées concurremment sont en général tout à fait suffisantes pour démontrer la présence du sucre dans l'urine, et ce n'est que lorsque la quantité du sucre contenu dans l'urine est très-petite qu'elles peuvent ne pas donner de résultat ou un résultat douteux, quand on opère avec le liquide primitif. Mais si l'on désire s'assurer d'une manière positive de l'absence ou de la présence de traces de sucre, on évapore l'urine en question au bain-marie jusqu'à consistance sirupeuse, on épuise le résidu avec de l'alcool à 0,82, on évapore la solution alcoolique, on reprend le résidu avec de l'eau, et l'on essaye avec une lessive de potasse et du sulfate de cuivre. La réaction réussira, même s'il n'y a qu'une trace de sucre.

II. — Recherche du sucre dans le sang, dans le chyle, dans les liquides séreux en général, et dans le foie.

Lorsque le sang renferme du sucre, celui-ci se trouve dissous dans le plasma, et lors de la coagulation du sang, il passe dans le sérum. Si la quantité du sucre renfermé dans le fluide sanguin est très-considérable, le résidu de l'évaporation du sérum a une saveur nettement sucrée. Pour découvrir la présence du sucre, on évapore le sérum presque à siccité et l'on épuise le résidu par l'alcool aqueux. L'extrait alcoolique évaporé laisse peu à peu déposer des flocons et des matières membraniformes, qui ne se dissolvent plus dans l'alcool. On épuise de nouveau le résidu avec de l'alcool, on évapore l'extrait alcoolique, on reprend par l'eau, et l'on essaye la solution aqueuse avec une *lessive de potasse* et du *sulfate de cuivre*. Pour que l'on puisse observer les phénomènes de fermentation, il faut que la quantité du sucre contenu dans le sang soit plus considérable que cela n'a lieu ordinairement. Au lieu d'employer le sérum pour l'essai, on peut aussi mélanger le sang frais avec de l'alcool, qui précipite tous les éléments albuminoïdes, évaporer le liquide filtré, reprendre par l'alcool et enfin par l'eau, et essayer comme précédemment.

S'il s'agit de rechercher de très-petites quantités de sucré dans le sang, dans les œufs, dans le chyle, dans le foie, etc., on épuise la substance par l'alcool, on évapore, on reprend par l'eau, on ajoute une ou deux gouttes d'acide acétique, on évapore à sec, on dissout de nouveau dans l'eau, et l'on essaye comme précédemment. On peut aussi précipiter l'extrait alcoolique par une solution alcoolique de potasse, dissoudre dans l'eau le *saccharate de potasse* et essayer avec la potasse et le sulfate de cuivre; même s'il n'y a qu'une trace de sucre, la réaction se produit avec une netteté parfaite (*Lehmann*).

Pour rechercher le sucre dans le *foie*, *Cl. Bernard* réduit en une bouillie dans un mortier la substance hépatique, ou bien il la coupe à l'aide d'un couteau en petits fragments, et il y ajoute ensuite environ le double de son poids d'eau. On fait bouillir pendant quelques minutes en agitant continuellement, on filtre à travers une toile et l'on emploie cette première dé-

coction pour épuiser une deuxième portion de substance hépatique, puis une troisième, et ainsi de suite, et l'on obtient de cette façon un décocté opalescent, blanc jaunâtre, dans lequel le sucre peut être recherché directement à la manière ordinaire. Il serait cependant plus convenable d'évaporer la décoction hépatique au bain-marie, d'épuiser le résidu par l'alcool et de procéder ensuite comme il a été dit précédemment.

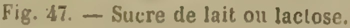
§ 64.

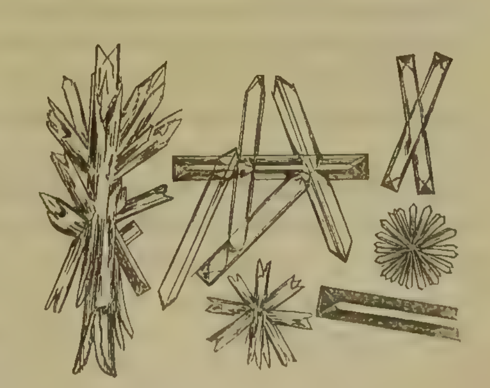
6. — SUCRE DE LAIT (LACTOSE).

Composition centésimale : carbone 40.07, hydrogène 8.33, oxygène 51.60 (cristallisé).
Formule : $C^{24}H^{22}O^{22} + 2$ aq.

État naturel : Il se trouve dans le lait de tous les mammifères. A l'état pathologique on le rencontre dans le contenu de certaines tumeurs (galactocèles), et quelquefois dans la sécrétion des glandes pectorales de l'homme.

Le sucre de lait cristallise sous forme des prismes rhombiques droits, terminés par des pointements octaédriques quelquefois réunis en amas ou en masses mamelonnées ; ces cristaux (fig. 47) sont blancs, brillants, durs, ils craquent sous la dent; ils ont une saveur peu sucrée et se dissolvent plus difficilement dans l'eau froide que tous les autres sucres ; c'est pour cette raison que le sucre de lait ne se présente jamais sous forme de sirop. *Il est insoluble dans l'alcool absolu.* Les solutions de sucre de lait dévient *à droite* la lumière polarisée, et avec les solutions préparées à froid la déviation est plus forte qu'avec les solutions bouillantes; mais lorsqu'on abandonne pendant longtemps à elles-mêmes les solutions obtenues à froid,



Fig. 47. — Sucre de lait ou lactose.


Fig. 48. — Galactose.

elles ne dévient pas plus fortement que les dernières le rayon lumineux polarisé. Le pouvoir rotatoire spécifique $= +58°,2$. Chauffé à 150°, le sucre de lait perd son eau de cristallisation ; chauffé plus fortement, il se

transforme en caramel (*lactocaramel*). Il est *fermentescible*, mais il doit être préalablement transformé en *galactose*, qui est un sucre fermentescible isomère de la glucose et qui cristallise en prismes à quatre pans avec pointements à deux faces (fig. 48). Cette transformation est produite par les acides étendus, et probablement aussi dans certaines circonstances par l'acide tartrique, l'acide racémique, le levain. Sous l'influence de la caséine en décomposition il se convertit en *acide lactique*. Dans une période plus avancée de cette métamorphose il se forme aussi, outre l'acide lactique, de l'acide butyrique. Avec l'acide azotique il donne de l'acide mucique (poudre blanche, brillante, insoluble, inodore et insipide), de l'acide oxalique, de l'acide carbonique ainsi que de l'acide tartrique actif et un peu d'acide paratartrique. Comme les autres sucres, le sucre de lait forme des *saccharates*. Il réduit même à froid les solutions cupriques alcalines, son pouvoir réducteur est cependant plus faible que celui du sucre de raisin.

En présence des *solutions alcalines d'oxyde de bismuth*, de l'*oxyde d'argent* et de l'*indigo* il se comporte comme le sucre de raisin.

Sous l'influence de la levûre il se change d'abord en galactose, puis en alcool et en acide carbonique.

Préparation. — On obtient le sucre de lait en grand dans les fabriques de fromage en évaporant le petit-lait à cristallisation. En petit on le prépare en chauffant du lait de vache avec environ la cinquième partie de son poids de plâtre pulvérisé et *évaporant* à sec; le résidu est ensuite épuisé par l'éther, qui enlève la matière grasse, et enfin traité par l'alcool. De la solution alcoolique on retire le sucre de lait par cristallisation.

Recherche. — La recherche du sucre de lait n'offre pas de grandes difficultés. Comme substance sucrée, on le reconnaît à sa saveur sucrée, à la réduction qu'il fait éprouver aux sels de bioxyde de cuivre en présence de la potasse caustique, et à la fermentation qu'il subit, bien que celle-ci soit difficile. Il se distingue aussi suffisamment de la glucose par son insolubilité dans l'alcool absolu, sa forme cristalline, sa décomposition par les ferments plus lente à se produire, et enfin par la manière dont il se comporte en présence de l'acide azotique, qui à chaud donne naissance à de l'acide mucique. Pour effectuer un essai, on prépare, comme pour le sucre de diabète, un extrait alcoolique, on évapore, on reprend par l'eau, et on recherche, d'après les procédés que l'on connaît, la présence d'une matière sucrée, et ensuite en traitant par l'acide azotique les cristaux obtenus on détermine la nature du sucre.

§ 65.

7. — INOSITE.

Composition centésimale : carbone 40.00, hydrogène 6.66, oxygène 53.34.

Formules : anhydre $C^{12}H^{12}O^{12}$. cristallisée $C^{12}H^{12}O^{12} + 4$ aq.

État naturel : Elle se rencontre dans la substance musculaire du cœur, la chair du cheval, le sang du bœuf, dans le liquide des hydatides (échino-

coques) du mouton, dans le foie, les poumons, le cerveau, la rate, les reins; à l'*état pathologique*, dans l'urine des personnes atteintes de la maladie de Bright, d'urémie; dans le diabète sucré elle remplace (quelquefois) le sucre qui s'y trouvait tout d'abord, dans des tumeurs du cerveau, chez les personnes convalescentes du choléra, et, souvent en quantité considérable, dans les muscles striés des ivrognes.

L'inosite se présente sous forme de cristaux appartenant au système clinorhombique, généralement groupés en forme de choux-fleurs, mais quelquefois aussi isolés et offrant alors une longueur de 6 à 8 millimètres. La forme fondamentale est probablement un prisme clinorectangulaire (fig. 49, *voy.* aussi *Funke*, Atlas, pl. V, fig. 3). Les cristaux s'effleurissent à l'air, ils ont une saveur nettement sucrée, ils sont facilement solubles dans l'eau, difficilement solubles dans l'esprit-de-vin concentré, insolubles dans l'alcool absolu et dans l'éther. Dans sa solution alcoolique bouillante l'inosite cristallise complétement par le refroidissement sous forme de petites lamelles brillantes, semblables à la cholestérine et à éclat nacré.

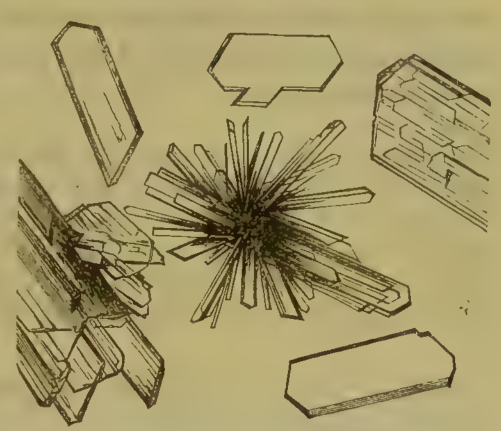


Fig. 49. — Inosite.

Évaporée à sec avec de l'*acide chlorhydrique*, elle n'est pas altérée, il en est de même lorsqu'on la fait bouillir avec de l'*acide sulfurique étendu*.

Les *alcalis caustiques* ne l'altèrent pas non plus à l'ébullition.

Si l'on chauffe l'inosite au-dessus de 210°, elle fond en un liquide clair, qui sous l'influence d'un refroidissement rapide se prend en cristaux aiguillés, tandis qu'il se solidifie en une masse cornée amorphe, s'il se refroidit lentement. Chauffée plus fortement, l'inosite brûle avec une flamme éclairante sans laisser de résidu.

Chauffée avec une *lessive de potasse* très-concentrée, l'inosite n'éprouve aucun changement de couleur, et lorsqu'on la chauffe avec de la *potasse* et du *sulfate de bioxyde de cuivre*, elle ne réduit pas le bioxyde de cuivre ; elle ne donne pas non plus la réaction de *Pettenkofer*.

L'inosite n'entre pas en fermentation alcoolique, mais si l'on abandonne pendant longtemps à elle-même, à une température de 25 ou 30°, sa solution mélangée avec du fromage, de la craie et de l'eau, il se forme de l'*acide lactique* et de l'*acide butyrique*.

Si l'on évapore presque à sec sur une lame de platine avec de l'*acide azotique* une solution d'inosite ou un mélange contenant de l'inosite, si l'on arrose le résidu avec de l'*ammoniaque* et un peu de *chlorure de calcium*, et ensuite si l'on évapore avec précaution à siccité, il se produit une coloration *rouge-rose vif*, que l'on peut reconnaître même avec un milligramme d'inosite.

Préparation. — *Scherer* a extrait l'inosite de l'eau-mère de la créatine du liquide musculaire, qu'il mélangea, après séparation des acides volatils, avec de l'alcool concentré. Le liquide ainsi obtenu se trouble promptement, lorsqu'on l'abandonne à lui-même. Le sulfate de potasse cristallise peu à peu, mais lorsqu'on continue à ajouter de l'alcool, l'inosite se sépare d'avec lui, et après décantation de l'eau-mère, on la sépare soit mécaniquement, soit par un traitement avec un peu d'eau chaude, qui dissout l'inosite, et par le refroidissement celle-ci se dépose en beaux cristaux.

Recherche. — La composition de l'inosite la fait reconnaître comme hydrate de carbone, et elle se distingue facilement des autres sucres par la manière dont elle se comporte en présence de la levûre, de la potasse et du sulfate de cuivre, et enfin par sa forme cristalline. La réaction avec l'acide azotique, l'ammoniaque et le chlorure de calcium est d'ailleurs suffisamment caractéristique.

Scyllite. — Cette substance, qui offre beaucoup d'analogie avec l'inosite, a été trouvée par *Frerichs* et *Städeler* dans plusieurs organes des *plagiostomes*, principalement dans les reins de la raie et du requin. Elle cristallise dans une forme un peu différente de celle de l'inosite, elle est difficilement soluble dans l'eau et elle ne donne pas la réaction de l'inosite avec l'acide azotique, l'ammoniaque et le chlorure de calcium. Elle se dissout dans l'acide azotique sans se décomposer.

Appendice.

La chitine étant un glucoside, c'est-à-dire une combinaison sucrée conjuguée, nous la rattachons aux hydrates de carbone.

§ 66.

CHITINE.

Composition centésimale : carbone 46.52, hydrogène 6.40, azote 6.14, oxygène 41.14.
Formule : $C^{18}H^{15}AzO^{12}$.

État naturel : Elle se rencontre dans les téguments des articulés et dans leurs appendices (piquants, écailles, poils), dans le revêtement des cavités ouvertes des arthropodes (trachées, intestin), et probablement aussi dans les vésicules-mères des échinocoques.

A l'état pur, la chitine est une substance blanche, amorphe, quelquefois transparente et offrant la forme du tissu duquel elle a été extraite.

Elle ne fond pas quand on la chauffe, et elle donne un charbon qui présente toujours la forme du tissu primitif; en outre, bien qu'elle renferme de l'azote, elle ne donne pas de produits de distillation acides.

La chitine est insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, l'acide acétique, les acides minéraux étendus, ainsi que dans les alcalis (même à l'ébullition dans une solution de potasse concentrée); bouillie pendant longtemps avec de l'*acide sulfurique*, elle donne de *la glucose* et de l'*ammoniaque*. L'a-

cide azotique et l'*acide chlorhydrique* concentrés la dissolvent sans coloration; après neutralisation avec de l'ammoniaque, l'*acide tannique* produit un précipité dans cette dissolution.

Préparation. — On obtient très-facilement la chitine des élytres du hanneton en traitant celles-ci successivement à chaud avec de l'eau, de l'alcool, de l'éther, de l'acide acétique concentré et avec une lessive de potasse modérément concentrée.

Recherche. — On reconnaît ce corps à son insolubilité dans les dissolvants ordinaires, à la propriété qu'il possède, quand il est préparé comme il vient d'être dit, de toujours offrir la forme de l'animal ou du tissu employé, à la manière dont il se comporte lorsqu'on le fait bouillir pendant longtemps avec de l'acide sulfurique, enfin par l'analyse élémentaire.

CINQUIÈME GROUPE

ACIDES ORGANIQUES

I. — ACIDES ORGANIQUES NON AZOTÉS.

§ 67.

Les acides organiques qui se rencontrent dans le corps des animaux n'y sont que rarement à l'*état libre*, ils s'y trouvent plutôt sous forme de *sels*, ou bien de *glycérides*, c'est-à-dire sous forme d'éthers composés de l'alcool triatomique, la glycérine. Les sels de ces acides sont neutres, basiques ou acides; les bases sont soit des alcalis : potasse, soude, ammoniaque; soit des terres alcalines : chaux et magnésie, ou bien de l'oxyde de fer. Si dans les pages suivantes nous décrivons tout d'abord les propriétés des acides libres, c'est parce que presque toujours leur détermination est basée sur leur séparation de leurs combinaisons salines et leur préparation à l'état pur, et aussi parce que la nature des composés dans lesquels ils sont contenus dans l'organisme n'est pas toujours connue d'une manière positive.

§ 68.

A. — *Acides gras volatils et proprement dits.*

Parmi ces acides de la formule générale $C^nH^nO^4$, qui forment, comme on le sait, une série homologue très-complète, les acides gras *volatils* sont liquides à une température moyenne, généralement de consistance huileuse et d'une saveur brûlante ou piquante; quelques-uns d'entre eux sont si volatils qu'ils se volatilisent partiellement même à la température ordinaire,

en répandant une odeur pénétrante particulière. Quelques-uns d'entre eux se solidifient au-dessous de 0° en prenant la forme cristalline. Ils distillent sans décomposition et ils entrent en ébullition à une température qui offre un rapport déterminé avec le nombre des équivalents de carbone. Le point d'ébullition s'élève d'environ 19° pour chaque augmentation de 2 équiv. de carbone.

Ils sont solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther, cependant leur solubilité diminue à mesure que leur richesse en carbone et leur point d'ébullition augmentent; ils rougissent fortement la teinture de tournesol et ils forment avec les bases des sels bien caractérisés, qui généralement sont solubles et cristallisables.

Les *acides gras proprement dits*, les termes les plus élevés de la série homologue, sont solides à la température ordinaire, inodores et insipides; lorsqu'ils sont fondus, ils produisent sur le papier des taches qui ne disparaissent pas et ils ne peuvent être distillés sans décomposition que dans le vide. Ils sont insolubles dans l'eau, mais ils se dissolvent dans l'éther et l'alcool bouillant, et s'en séparent par le refroidissement. Leurs solutions alcooliques ne rougissent que faiblement le tournesol. Ces acides gras sont inflammables et ils brûlent avec une flamme éclairante et fuligineuse. Lorsqu'on les chauffe, ils fondent au-dessous de 100° et ils offrent un point de fusion constant, qui augmente avec leur teneur en carbone. Parmi leurs combinaisons salines, il n'y a que les sels alcalins (savons) qui soient solubles dans l'eau. Les acides gras sont contenus dans les matières grasses sous forme de glycérides.

Tous ces acides sont monobasiques.

Nous ne nous occuperons que de ceux qui se rencontrent dans l'organisme animal.

Acides gras volatils.

§ 69.

1. — ACIDE FORMIQUE.

Composition centésimale : carbone 26.09, hydrogène 4.35, oxygène 69.56.
Formule : $C^2H^2O^4$.

État naturel : Il se rencontre (libre) dans les fourmis, probablement aussi dans les organes venimeux et les aiguillons de certains insectes ainsi que dans les poils des chenilles processionnaires; combiné aux bases, on le trouve dans la sueur, dans le liquide de la rate, du pancréas, du thymus, de la chair, dans le cerveau, le sang et l'urine.

A l'état concentré, c'est un liquide incolore, un peu fumant, d'une odeur pénétrante particulière; il cristallise au-dessous de 0°, son poids spécifique est égal à 1,2353 et il bout à + 100°. A l'état de vapeur il est combustible. Extrêmement caustique, il produit sur la peau une éruption

vésiculeuse; il est miscible avec l'eau. Étendu, il a une saveur acide agréable.

Les combinaisons de l'acide formique avec les alcalis sont déliquescentes; tous les sels, chauffés au rouge, laissent soit des carbonates (les sels alcalins et alcalino-terreux), soit des oxydes et des métaux. Tous les sels sont solubles dans l'eau, mais la plupart sont insolubles dans l'alcool.

1. Si à un formiate neutre on ajoute du *perchlorure de fer*, le liquide prend une couleur rouge de sang (formiate de peroxyde de fer).

2. L'*azotate d'argent* ne précipite pas l'acide formique libre; il ne précipite les formiates alcalins que dans des solutions concentrées. Le précipité blanc, cristallin, difficilement soluble de formiate d'argent prend une couleur foncée même à froid, en même temps qu'il se dépose de l'argent métallique. Si l'on chauffe le liquide avec le précipité, la réduction devient immédiatement complète, et tout le liquide prend une couleur noire due à de l'argent finement divisé qui s'est précipité. Cette réduction de l'oxyde d'argent a lieu quand même la liqueur est trop étendue pour donner un précipité, ou si l'on opère avec de l'acide formique libre.

3. L'*azotate de protoxyde de mercure* ne donne rien avec l'acide formique libre; dans les dissolutions concentrées des formiates alcalins, il détermine un précipité blanc de formiate de protoxyde de mercure. Ce dernier devient bientôt gris, à cause du mercure mis en liberté; avec le temps la réduction est complète à froid, elle est presque instantanée à chaud. Elle a lieu même dans les liquides assez étendus et avec l'acide formique libre.

4. Si l'on chauffe de l'acide formique ou un formiate alcalin avec du *bichlorure de mercure*, il se précipite du *protochlorure de mercure* (calomel). Sous l'influence d'une longue ébullition il se sépare en même temps du mercure métallique.

5. En chauffant de l'acide formique ou un formiate avec de l'*acide sulfurique concentré*, l'acide formique se dédouble en oxyde de carbone et en eau : $C^2H^2O^4 = C^2O^2 + 2HO$.

6. Si l'on chauffe un formiate avec de l'*acide sulfurique étendu*, l'acide formique se dégage avec son odeur caractéristique : si auparavant on ajoute *un peu d'alcool*, il se dégage de l'éther formique, reconnaissable à son odeur rappelant un peu celle des noyaux de pêche.

Recherche. — Les réactions précédentes indiquent la manière dont on doit procéder à la recherche de l'acide formique; mais celle-ci doit être précédée de son isolement, qui s'effectue comme il suit : S'il s'agit de rechercher l'acide formique dans un liquide, on introduit ce dernier dans une cornue avec quelques gouttes d'acide sulfurique concentré et on distille; si l'on a affaire à des matières solides, on y ajoute 5 ou 6 fois leur poids d'eau, on triture ou au moins on mélange aussi bien que possible, et on soumet également cette masse à la distillation. On obtient ordinairement un produit de distillation, qui n'a qu'une réaction acide faible ou à peine sensible, et qui est plus ou moins opalescent. On sature ce liquide avec du carbonate de soude, on évapore au bain-marie; et le résidu, qui est très-déli-

quescent, s'il ne se compose que de formiate de soude, est soumis à la distillation avec de l'acide sulfurique étendu (il faut avoir soin que la réfrigération soit aussi parfaite que possible) Si les matières essayées renferment de l'acide formique, il passe maintenant un liquide nettement acide, offrant les propriétés de l'acide formique étendu, et avec lequel on peut produire immédiatement les réactions précédentes, ou bien le combiner de nouveau à des bases et laisser cristalliser les sels dans leurs solutions. Une partie du formiate obtenu est ensuite essayée.

Dans tous les cas il faut éviter dans la première distillation d'ajouter un excès d'acide sulfurique, parce que sous l'influence de l'acide sulfurique concentré les substances organiques les plus variées donnent naissance à de l'acide formique ; on n'en ajoutera donc que quelques gouttes, jusqu'à ce qu'on ait obtenu une réaction nettement acide, et pour cette même raison on ne continuera la distillation que jusqu'à ce que la moitié environ du liquide soit passée.

Il est en outre convenable dans ce cas, comme dans tous ceux où il s'agit de mettre des acides volatils en liberté, de se servir, au lieu d'acide sulfurique, de l'acide phosphorique plus fixe et moins facilement décomposable.

Si l'on a des raisons pour admettre la présence d'acide formique *libre* dans une substance, on peut distiller sans addition d'acide, procédé qui doit être vivement recommandé comme moyen de contrôle.

Si d'autres acides de ce groupe étaient présents, si par conséquent le produit distillé était un mélange, on pourrait séparer l'acide formique des autres acides par distillation fractionnée, parce que son point d'ébullition est beaucoup plus bas que celui des autres acides.

§ 70.

2. — ACIDE ACÉTIQUE.

Composition centésimale : carbone 40.00, hydrogène 6.67, oxygène 53.33.
Formule : $C^4H^4O^4$.

État naturel : Il se rencontre, soit uni à des bases, soit à l'état libre, dans la sueur, le liquide de la rate et d'autres glandes, dans le liquide musculaire, dans le sang des leucémiques, dans le sang des animaux qui ont reçu des aliments imprégnés d'eau-de-vie, dans l'estomac et dans son contenu après l'ingestion de matières amylacées, dans la bile.

A l'état le plus concentré c'est un liquide caustique incolore, d'une odeur acide, pénétrante et agréable, d'une saveur piquante, d'une densité de 1,063 et qui entre en ébullition à 119°. Il est inflammable, brûle avec une flamme bleue et cristallise au-dessous de + 17°. Au-dessus de 17° il est liquide. Il se mélange avec l'eau en toutes proportions.

Étendu, il possède les propriétés du vinaigre.

Les acétates sont cristallisables, et généralement solubles dans l'eau et l'alcool. Ils se décomposent lorsqu'on les chauffe au rouge ; ceux qui sont

combinés avec une base alcaline ou alcalino-terreuse se transforment alors en carbonates. Parmi les sels à base métallique, les uns laissent le métal, les autres l'oxyde, quand on les calcine. Distillés avec des bases fortes, ils donnent de l'*acétone*.

1. En présence du *perchlorure de fer* les acétates se comportent comme les formiates.

2. L'*azotate d'argent* donne dans les solutions neutres des acétates un précipité blanc, cristallin d'*acétate d'argent*, qui est soluble dans l'eau bouillante sans réduction et qui par le refroidissement se sépare de nouveau à l'état cristallin. L'ammoniaque le dissout facilement.

3. L'*azotate de protoxyde de mercure* ne précipite pas immédiatement les solutions étendues des acétates, mais au bout de peu de temps il se forme de petites écailles cristallines à aspect gras et brillant, qui sont de l'*acétate de protoxyde de mercure*. Celui-ci est soluble dans l'eau bouillante, mais il se sépare par le refroidissement. Sous l'influence d'une ébullition prolongée le sel est partiellement décomposé, et le mercure métallique mis en liberté communique au précipité une coloration grise.

4. Si l'on chauffe un acétate avec de l'*acide sulfurique étendu*, il se dégage de l'acide acétique reconnaissable à son odeur. Mais si l'on chauffe le sel avec un mélange à parties égales en poids d'acide sulfurique concentré et d'alcool, il se dégage de l'*éther acétique*, caractérisé par son odeur agréable.

Recherche. — Pour isoler l'acide acétique des autres acides non volatils et des combinaisons, il faut procéder exactement comme il a été dit pour la séparation de l'acide formique. Mais l'acide acétique se rencontre fréquemment mélangé avec d'autres acides volatils du groupe. On le sépare facilement de l'acide formique en faisant bouillir le mélange avec du bioxyde de mercure, qui détruit l'acide formique ; pour l'isoler des acides suivants, on se base sur la facilité avec laquelle ses sels cristallisent. Pour plus de certitude, il est convenable de déterminer cristallographiquement l'un ou l'autre de ses sels, ou bien de brûler le sel d'argent, et de déterminer la teneur en ce dernier métal.

L'acétate d'argent contient 64,67 pour 100 d'argent.

En présence du perchlorure de fer, l'acide sulfocyanhydrique réagit également comme l'acide acétique et l'acide formique. Mais si la coloration rouge est produite par ce dernier, du bleu de Berlin se sépare très-promptement, lorsqu'on fait bouillir la solution avec du ferrocyanure de potassium, ce qui n'a pas lieu avec l'acétate de peroxyde de fer.

§ 71.

3. — ACIDE PROPIONIQUE.

Composition centésimale : carbone 48.65, hydrogène 8.11, oxygène 43.24.
Formule : $C^6H^6O^4$.

État naturel : Il se trouve probablement à côté de l'acide butyrique dans le liquide de certaines glandes, dans la sueur, dans le suc gastrique,

dans les matières vomies par les cholériques, dans l'urine diabétique fermentée, dans la bile.

L'acide très-concentré est un liquide incolore, huileux, qui à une basse température cristallise en lamelles et qui entre en ébullition à + 138 ou 140°. Il a une odeur pénétrante particulière rappelant en même temps celle de l'acide butyrique et de l'acide acétique, et une saveur brûlante. L'acide propionique est facilement soluble dans l'eau, mais lorsque l'acide est en excès une partie se sépare à la surface de l'eau sous forme de gouttelettes huileuses.

L'acide propionique forme avec les bases des sels qui, chauffés avec de l'acide sulfurique étendu, dégagent l'odeur de l'acide. Ils sont solubles dans l'eau et la plupart cristallisables. Les sels alcalins sont gras au toucher.

L'*azotate d'argent* donne dans les solutions concentrées des propionates alcalins un précipité blanc de *propionate d'argent*, qui se dissout dans l'eau bouillante ; celle-ci se colore en noir, par suite de la précipitation d'une petite quantité d'argent réduit ; par le refroidissement de la solution, le propionate d'argent se précipite en grains blancs, brillants et lourds (qui au microscope se présentent sous forme d'amas d'aiguilles).

Le *propionate de baryte* est facilement soluble dans l'eau, et il cristallise en petits octaèdres rectangulaires ou en prismes droits avec faces terminales obliques.

Recherche. — L'acide propionique se rencontre ordinairement mélangé avec d'autres acides du groupe. Pour le reconnaître il est par suite indispensable qu'il soit séparé de ces acides. Dans ce but, le mélange des acides volatils est séparé de l'acide formique par ébullition avec du bioxyde de mercure ; le liquide est neutralisé par le carbonate de soude, et après concentration à une douce chaleur on obtient une cristallisation d'acétate de soude. L'eau-mère est maintenant distillée avec de l'acide phosphorique ou de l'acide sulfurique étendu, et le produit de la distillation est rectifié seul. Ce qui passe de 130 à 140° est recueilli à part et une partie est combinée à la baryte par ébullition avec le carbonate de cette base, une deuxième portion est unie à l'oxyde d'argent. Des sels purifiés par recristallisation on prend des poids équivalents. Le *propionate de baryte* doit contenir 48,41 pour 100 de *baryum*, le *propionate d'argent* 59,67 pour 100 d'*argent*.

§ 72.

4. — ACIDE BUTYRIQUE.

Composition centésimale : carbone 54.55, hydrogène 9.09, oxygène 36.36.
Formule : $C^8H^8O^4$.

État naturel : A l'état libre il se trouve dans la sueur, dans le contenu de l'estomac, dans les matières vomies lors de certains troubles de la digestion, dans le produit de la sécrétion d'une glande anale de certains carabes ; à l'état combiné on le rencontre dans le liquide des muscles, de la

rate et d'autres glandes, dans le cerveau, dans le sang (?), dans les graisses devenues rances.

A l'état concentré, c'est un liquide huileux, incolore, d'une forte odeur de beurre rance, d'une saveur caustique, d'un poids spécifique de 0,97 et entrant en ébullition à 157°. Il demeure encore liquide même à — 20°. Il brûle avec une flamme bleue. Il est soluble en toutes proportions dans l'eau, l'alcool et l'éther.

Les combinaisons de l'acide butyrique avec les alcalis sont déliquescentes et non cristallisables ; les combinaisons avec les oxydes métalliques proprement dits perdent, lorsqu'on les chauffe, une partie de leur acide et elles offrent, même à la température ordinaire, l'odeur de l'acide butyrique. Chauffées, elles se transforment comme les précédentes en carbonates ou bien elles donnent l'oxyde ou le métal correspondant.

1. L'*azotate d'argent* produit dans les solutions concentrées des butyrates alcalins un précipité cristallin blanc jaunâtre de *butyrate d'argent*. Celui-ci forme des lamelles nacrées, presque insolubles dans l'eau froide ; il laisse de l'argent métallique quand on le chauffe.

2. L'*azotate de protoxyde de mercure* donne dans les solutions des butyrates alcalins un précipité composé de petites écailles brillantes, analogues à l'acétate de protoxyde de mercure.

3. Le *sulfate de cuivre* produit dans la solution des butyrates un précipité vert bleu de butyrate de cuivre. Ce précipité dissous dans l'eau bouillante cristallise par le refroidissement en prismes à huit pans de couleur vert bleuâtre.

4. Si l'on sature l'acide butyrique par l'*eau de baryte*, et si on laisse le liquide s'évaporer spontanément, il se sépare du *butyrate de baryte*, dont la solution aqueuse laisse déposer des masses feuilletées brillantes ou des mamelons qui, au microscope, paraissent composés de prismes très-minces (comme on le voit dans la figure 50, à gauche inférieurement et supérieurement) ou de plaques lozangiques également très-minces et généralement groupées en amas sous différents angles. Souvent aussi ce sel se sépare en lamelles ensiformes (fig. 50, à gauche et en bas). Le butyrate de baryte est facilement soluble dans l'eau. Projeté sur l'eau en petits fragments, il se meut comme le camphre avec une grande rapidité.

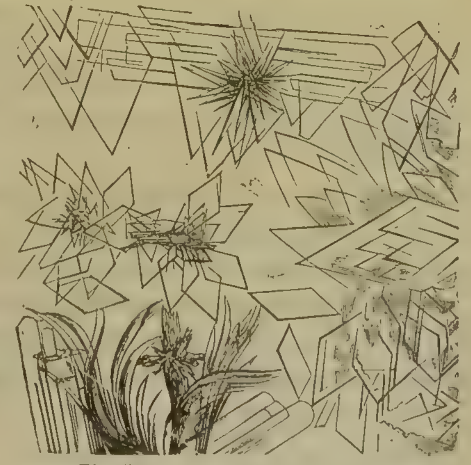


Fig. 50. — Butyrate de baryte.

5. Si l'on chauffe un butyrate avec de l'*acide sulfurique*, il se dégage de l'acide butyrique, reconnaissable à son odeur particulière.

L'acide butyrique se combine aussi avec la chaux, la magnésie, l'oxyde de zinc et l'oxyde de plomb. Le *butyrate de chaux* cristallise en fines ai-

guilles, il a l'odeur de l'acide butyrique ; il se dissout facilement dans l'eau froide, mais par l'ébullition il s'en sépare presque complétement.

Recherche. — Si l'acide butyrique se trouvait seul dans les matières où l'on peut en général rechercher les acides volatils de ce groupe, sa détermination n'offrirait pas de difficultés particulières ; mais ordinairement il se rencontre mélangé avec d'autres acides de ce groupe, et pour arriver à un résultat certain on doit le séparer de ces corps. Lorsque tous les acides volatils ont été isolés des combinaisons non volatiles par distillation avec un peu d'acide sulfurique, on sépare l'acide formique qui peut se trouver présent par ébullition avec du bioxyde de mercure, l'acide acétique par cristallisation de son sel de soude (qui cristallise le premier), et pour opérer la séparation de l'acide butyrique d'avec l'acide propionique, on se base sur la différence de leur point d'ébullition. On procède dans ce but de la manière suivante : l'eau-mère dans laquelle l'acétate de soude a cristallisé, est décomposée par distillation avec de l'acide sulfurique, et les acides huileux recueillis dans le récipient sont ensuite distillés seuls. Ce qui passe de 120 à 140° se compose essentiellement d'acide propionique ; l'acide butyrique ne commence à distiller qu'au-dessus de 140°. Ce qui distille entre 140 et 164° est recueilli à part, puis saturé avec de l'eau de baryte, évaporé, et le butyrate de baryte séparé est purifié par plusieurs cristallisations.

On étudie les propriétés du sel de baryte et l'on en prend un poids équivalent. Le *butyrate de baryte* doit donner 44,05 pour 100 de *baryum*. Pour plus de certitude on peut aussi prendre un poids équivalent du sel d'argent, lorsqu'on a à sa disposition une quantité suffisante de matière. Le *butyrate d'argent* laisse après combustion 55,38 pour 100 d'*argent métallique.*

§ 73.

5. ACIDE VALÉRIANIQUE.

Composition centésimale : carbone 58.82, hydrogène 9.81, oxygène 31.37.
Formule : $C^{10}H^{10}O^{4}$.

État naturel : A l'état pathologique on le rencontre dans l'urine des malades atteints de typhus, de variole et d'atrophie aiguë du foie, dans les graisses liquides devenues rances de quelques espèces de dauphins.

L'acide valérianique purifié se présente sous forme d'un fluide incolore, huileux, d'une odeur pénétrante analogue à celle du fromage et d'une saveur brûlante. Il laisse sur le papier des taches huileuses, que la chaleur fait complétement disparaître. Il est inflammable (à l'état très-concentré), soluble en toutes proportions dans l'alcool et dans l'éther, mais plus difficilement soluble dans l'eau. Il exige 30 parties d'eau pour se dissoudre. Il bout à 175° et il ne se solidifie pas même à — 15°. Son poids spécifique est égal à 0,96.

Les combinaisons de l'acide valérianique avec les alcalis sont solubles et incristallisables, la plupart des autres sels cristallisent en petites écailles nacrées analogues à la cholestérine ou à l'acide borique ; ils ont tous une

saveur et odeur de valériane. A une température élevée ils se comportent à peu près comme les sels des acides précédents. Le *sel potassique* abandonne d'abord de l'acide valérianique pur ; le *sel calcaire*, distillé avec de l'hydrate de chaux, donne du *valérone*, et il reste du carbonate de chaux.

Le *valérianate de baryte* cristallise soit en prismes transparents, qui s'effleurissent à 20 ou 25°, soit (plus fréquemment) en lamelles ressemblant à la cholestérine; il est facilement soluble dans l'eau, mais difficilement soluble dans l'alcool.

On obtient le *valérianate d'argent* en mélangeant ensemble du valérianate d'ammoniaque et de l'azotate d'argent. Ce sel cristallise en lamelles minces à éclat argentin et il est très-difficilement soluble.

Si l'on chauffe un valérianate avec de l'*acide sulfurique*, il se dégage de l'acide valérianique, reconnaissable à son odeur pénétrante particulière.

Recherche. — Ce qui a été dit relativement à la recherche des acides précédents convient aussi pour l'acide valérianique. Si ce dernier est mélangé avec les autres acides du groupe, sa séparation doit s'effectuer. Il est facile à isoler par distillation des autres acides offrant un point d'ébullition moins élevé. On peut également le séparer assez complétement de l'acide butyrique aussi bien en se basant sur sa température d'ébullition que sur sa solubilité dans l'eau, qui est beaucoup moindre ; mais la pureté des premières cristallisations des sels de baryte en présence de l'acide butyrique est toujours un peu altérée par ce dernier acide. La méthode suivante est très-bonne lorsque dans un mélange d'acide butyrique et d'acide valérianique il s'agit de découvrir de petites quantités de l'un ou de l'autre de ces acides : on sature une partie du mélange avec de la potasse, on ajoute à cette partie neutralisée le reste de l'acide et l'on distille. Si l'acide valérianique était en quantité prédominante dans le mélange, et si sa proportion était plus que suffisante pour neutraliser tout l'alcali, de l'*acide valérianique pur* se trouve dans le résidu ; si au contraire elle était insuffisante, le produit de la distillation se compose d'*acide butyrique pur*. Par des saturations et des distillations partielles et successives, on arrive peu à peu à une séparation complète. Lorsque l'acide valérianique a été isolé par l'une ou l'autre méthode, c'est toujours par la détermination des poids équivalents que l'on doit décider de sa pureté. On prend, si c'est possible, le poids équivalent du sel baryte et du sel d'argent. Le *valérianate de baryte* contient 40,41 p. 100 de *baryum*, et la *valérianate d'argent* laisse après combustion 51,67 p. 100 d'*argent métallique*.

§ 74.

6. — ACIDE CAPROÏQUE.

Composition centésimale : carbone 62.07, hydrogène 10.34, oxygène 27.59.
Formule : $C^{12}H^{12}O^{4}$.

État naturel : Il se rencontre probablement dans la sueur et dans le sang de certains animaux, dans les fèces après ingestion de viande, dans le beurre rance.

C'est un liquide clair comme de l'eau, huileux, d'une odeur de sueur caractéristique, d'une saveur brûlante et d'un poids spécifique de 0,922 ; il est encore liquide à — 9°, il bout à 202°, et est assez difficilement soluble dans l'eau.

L'acide caproïque forme, avec les bases, des sels qui ont une saveur et une odeur analogues à celles de l'acide, qui sont généralement solubles dans l'eau et cristallisables. Le *sel de baryte* cristallise en longues aiguilles soyeuses réunies en faisceaux : il est anhydre et inaltérable à l'air.

Recherche. — Comme dans les matières où il se trouve l'acide caproïque est généralement mélangé avec les autres acides du groupe, la recherche ne peut être basée que sur sa séparation de ceux-ci et sur l'analyse ou sur la détermination du poids équivalent de son sel de baryte. La méthode à suivre pour sa séparation des autres acides par cristallisation du sel de baryte sera indiquée plus loin. — Le *caproate de baryte* contient 37,33 p. 100 de *baryum*.

§ 75.

7. — ACIDE CAPRYLIQUE.

Composition centésimale : carbone 66.52, hydrogène 11.11, oxygène 23.57.
Formule : $C^{16}H^{16}O^{4}$.

État naturel : Il se rencontre dans les mêmes matières que l'acide caproïque.

A la température ordinaire c'est une masse molle, demi-liquide, cristallisant en aiguilles au-dessous + 12°, entrant en ébullition à 236°, d'une odeur analogue à la sueur, qui se manifeste plus fortement lorsqu'on chauffe.

100 parties d'eau ne dissolvent que un quart de partie de l'acide, qui est au contraire facilement soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Les caprylates sont en général plus difficilement solubles que les sels de l'acide précédent. Le *caprylate de baryte* cristallise par évaporation de ses solutions bouillantes en écailles minces à éclat gras, et par évaporation spontanée à l'air en granules blancs, inaltérables à l'air et gros comme des graines de pavot.

La *préparation* et la *recherche* de l'acide caprylique se confondent lorsque c'est surtout ce dernier qu'il s'agit de découvrir, et elles sont basées sur la

préparation à l'état pur du sel de baryte, mais celle-ci repose à son tour sur la différence de solubilité des sels de baryte des acides volatils de ce groupe. — Il est absolument nécessaire, pour arriver à un résultat certain, de déterminer le poids équivalent du sel barytique et peut-être aussi celui du sel d'argent. Le *caprylate de baryte* contient 32,38 p. 100 de *baryum*, le *caprylate d'argent* 43,03 d'*argent métallique*.

§ 76.

8. — ACIDE CAPRIQUE.

Composition centésimale : carbone 69.00, hydrogène 11.49, oxygène 19.51.
Formule : $C^{20}H^{20}O^{4}$.

État naturel : Comme le précédent, il se rencontre dans les mêmes matières que l'acide caproïque.

L'acide caprique se présente à la température ordinaire sous forme d'une masse solide, blanche, cristalline, qui fond à + 30°. Il possède comme l'acide caprylique une faible odeur de sueur ou de bouc: il est difficilement soluble dans l'eau (1,000 parties d'eau dissolvent une partie d'acide), facilement soluble dans l'alcool. On ne peut pas l'extraire de ses dissolutions à l'état cristallisé. Il entre en ébullition à 267°.

Les caprates sont les sels les plus difficilement solubles de ce groupe.

Le *caprate de baryte* cristallise en fines aiguilles, à éclat gras ou en écailles, et par évaporation spontanée à l'air en petites écailles, qui offrent une disposition dendritique; il est soluble dans l'eau bouillante et dans l'alcool.

Recherche. — Ce que nous avons dit pour l'acide caprylique convient également pour l'acide caprique. Pour être sûr du résultat, la préparation à l'état pur et la détermination du poids équivalent du sel de baryte sont absolument nécessaires. Le *caprate de baryte* contient 28,6 p. 100 de *baryum*.

Résumé et remarques. — Dans les pages précédentes nous n'avons, avec intention, parlé d'une manière un peu détaillée que des acides gras volatils qui, par leur présence dans l'organisme animal et leurs dérivés chimiques, offrent un intérêt immédiat pour l'analyse zoochimique.

L'analyse zoochimique, considérée dans le sens le plus étroit, ne devrait presque jamais offrir l'occasion de séparer les uns des autres et de découvrir avec certitude les acides précédents dans les substances où ils se trouvent mélangés, parce qu'il faut pour cela des quantités de matières beaucoup plus grandes (des kilogrammes) que pour les recherches zoochimiques qui se présentent ordinairement. On devrait le plus souvent pouvoir se contenter de constater d'une manière générale la présence des acides de ce groupe, et peut-être de découvrir par la détermination du poids équivalent quelques-uns des plus faciles à séparer avec certitude. La voie à suivre pour arriver à une séparation complète serait la suivante :

Le premier produit de la distillation dans lequel étaient contenus tous les acides volatils, est saturé avec de la potasse et distillé de nouveau avec de l'acide sulfurique. Dans le récipient on trouve maintenant une couche huileuse et un liquide aqueux. La *couche huileuse*, qui renferme tous les acides les plus difficilement solubles, *depuis l'acide valérianique jusqu'à l'acide caprique*, est décantée avec une pipette, saturée avec de l'eau de baryte et abandonnée à l'évaporation. Les sels barytiques cristallisent dans l'ordre suivant : 1° *Caprate de baryte*, prismes microscopiques à éclat gras, se présentant à l'œil nu sous forme d'une poudre fine ; 2° *Caprylate de baryte*, granules et amas de petits cristaux ; 3° *Caproate de baryte*, petits cristaux prismatiques formant de petites masses hémisphériques ; 4° *Valérianate de baryte*, grandes lames semblables à la cholestérine. On comprend de soi-même que ces différents produits devront être purifiés par des cristallisations répétées, et qu'il sera nécessaire de procéder à la fixation des poids équivalents, afin de déterminer chacun des termes du groupe et d'être renseigné d'une manière positive sur leur absence ou leur présence.

Avec du carbonate de soude on sature la *solution aqueuse*, qui pouvait contenir les acides les plus facilement solubles, de l'acide butyrique à l'acide formique, et l'on évapore à consistance sirupeuse. S'il y a de l'acide acétique, de l'acétate de soude cristallise, l'eau-mère décantée est de nouveau décomposée par distillation avec de l'acide sulfurique, la couche huileuse qui surnage est décantée et distillée seule. Ce qui passe entre 120 et 140° est recueilli à part, neutralisé avec de l'ammoniaque, précipité par l'azotate d'argent et bouilli jusqu'à dissolution complète. S'il y avait encore de l'*acide formique* présent, celui-ci se décompose en donnant lieu à une *coloration noire*. On filtre, et par le refroidissement le *propionate d'argent* cristallise. Dans le cas de la présence de l'acide butyrique, la portion qui distille entre 141 et 164° doit contenir cet acide ; c'est pourquoi on la recueille aussi à part, puis on la sature avec de la baryte et on évapore à cristallisation. Le butyrate de baryte qui se sépare doit être purifié par recristallisation.

L'*acide formique* peut être facilement reconnu dans un mélange par sa réaction en présence des sels d'argent et de mercure. Une méthode de séparation des acides butyrique et valérianique, proposée par *Liebig* et basée sur la saturation et la distillation fractionnées du mélange acide, a déjà été indiquée précédemment.

§ 77.

9. — ACIDE PALMITIQUE.

Composition centésimale : carbone 75.00, hydrogène 12.50, oxygène 12.50.
Formule : $C^{32}H^{32}O^{4}$.

État naturel : A l'état de glycéride il se rencontre dans toutes les graisses animales, dans le beurre, sous forme de sel de soude, on le trouve

dans le sang et les exsudations de ce fluide, il est contenu dans les fèces en combinaison avec la chaux; à l'état libre il existe dans le pus décomposé et dans les masses tuberculeuses en décomposition; dans le blanc de baleine il se trouve à l'état de palmitate de cétyle.

Il cristallise en belles aiguilles blanches réunies en houppes; il fond exactement à 62°, se solidifie par le refroidissement non pas en aiguilles, mais en écailles cristallines formant des amas. En le chauffant avec précaution on peut en volatiliser de petites quantités sans décomposition. L'acide palmitique est insoluble dans l'eau, il surnage celle-ci, mais il se dissout facilement et complétement dans l'éther et dans l'alcool bouillant. Par le refroidissement il se sépare de la solution alcoolique. Les solutions ont une réaction acide et elles chassent l'acide carbonique des carbonates.

Chauffé au contact de l'air, l'acide palmitique prend feu et brûle avec une flamme éclairante et fuligineuse.

Ses sels ressemblent à ceux des autres acides gras proprement dits; seulement les palmitates alcalins sont solubles dans l'eau, mais ils sont décomposés par un excès de ce liquide en alcali libre et sel acide qui se sépare. Les palmitates alcalins sont aussi séparés de leurs dissolutions par le sel marin. Les autres palmitates sont insolubles.

(*Voyez*, pour les formes cristallines microscopiques, *Funke*, Atlas, pl. VI, *fig.* 5; *Robin* et *Verdeil*, Atlas, pl. XXXVIII, *fig.* 1 et 2.)

Recherche. — D'après ce qui vient d'être dit relativement aux propriétés de l'acide palmitique, il est évident qu'on ne peut le reconnaître, dans le cas où il se rencontre isolé, que par un essai comparatif de ses propriétés, en tenant compte notamment de son point de fusion et de son poids équivalent; mais si, comme cela a lieu le plus ordinairement, il se trouve mélangé avec l'acide stéarique, l'acide oléique et d'autres acides, on doit commencer par l'isoler, ce à quoi on arrive à l'aide du procédé indiqué par *Heintz* (procédé qui repose sur la précipitation fractionnée des sels de magnésie ou de baryte), mais cela n'est praticable que lorsqu'on a de grandes quantités de matières à sa disposition. Dans le cas contraire l'analyse microscopique peut dans certaines circonstances être d'un puissant secours, en supposant que l'on s'est déjà assuré de la présence d'acides gras proprement dits. La forme sous laquelle se présentent au microscope les cristallisations de l'acide palmitique sont représentées, dans les atlas de *Funke* et de *Robin* et *Verdeil*, par figures indiquées précédemment.

Le *palmitate de baryte* renferme 21,17 de *baryum*, le *palmitate d'argent* 29,75 d'*argent métallique*.

§ 78.

10. — ACIDE STÉARIQUE.

Composition centésimale : carbone 70.06, hydrogène 12.68, oxygène 11.26.
Formule : $C^{36}H^{36}O^{4}$.

État naturel : On le trouve dans les mêmes substances que l'acide palmitique. Le suif de mouton en renferme de très-grandes quantités sous forme de glycérides.

L'acide stéarique cristallise dans l'alcool bouillant en écailles ou lamelles blanches, brillantes, qui au microscope se présentent sous forme de lames rhomboïdales très-allongées, dont les angles obtus sont aussi arrondis que ceux de l'acide urique cristallisé en forme de pierre à aiguiser ; seulement les cristaux de l'acide stéarique sont beaucoup plus longs et offrent un diamètre transversal beaucoup plus petit que les cristallisations analogues de l'acide urique. On trouve souvent un grand nombre de ces cristaux réunis en groupes sous des angles aigus.

(Voyez *Funke*, Atlas, pl. VI, fig. 6 ; *Robin* et *Verdeil*, Atlas, pl. XXXIX, fig. 1 et 2.)

L'acide stéarique fond à 69°,2, et par le refroidissement il se solidifie en une masse cristalline semblable à de la cire. Relativement à sa solubilité il se comporte en général comme l'acide palmitique ; seulement il est un peu plus difficilement soluble dans l'alcool aqueux, et pour cette raison il cristallise le premier dans les mélanges de ces deux acides.

Si l'on chauffe l'acide stéarique au contact de l'air au-dessus de son point de fusion, il se décompose en *acide palmitique*, *palmitone*, *eau*, et en un *hydrocarbure huileux*. Bouilli avec de l'*acide azotique*, il donne plusieurs termes de la série des acides gras volatils. Les stéarates se comportent en général comme les palmitates correspondants.

Recherche. — Elle repose sur la détermination du point de fusion et du poids équivalent de l'acide isolé. Le *stéarate de baryte* contient 19,48 pour 100 de *baryum*, le *stéarate d'argent laisse après combustion* 27,62 *pour* 100 *d'argent métallique*.

Acide hyénique : $C^{50}H^{50}O^{4}$. — Cet acide, encore peu étudié, a été extrait du contenu des glandes anales de la hyène (*Hyæna striata*). Par le refroidissement de sa solution alcoolique bouillante, l'acide se sépare en grains qui, examinés au microscope, se présentent sous forme de fines aiguilles. Il fond à 77°.

§ 79.

11. — ACIDE OLÉIQUE.

Composition centésimale : carbone 76.59, hydrogène 12.06, oxygène 11.35.
Formule : $C^{36}H^{34}O^{4}$.

Comme le montre la formule précédente, l'acide oléique n'appartient pas à la série homologue $C^{n}H^{n}O^{4}$, mais à une série moins riche en hydrogène $C^{n}H^{n-2}O^{4}$.

État naturel : L'acide oléique se rencontre principalement dans les graisses animales et végétales qui sont liquides à la température ordinaire, mais en plus grande proportion dans la plupart des dernières ; on le trouve par exemple dans la matière grasse du sang, de la bile et d'autres liquides animaux. Il existe dans ces substances soit sous forme de glycéride, en partie saponifié, et exceptionnellement à l'état libre.

L'acide oléique pur est, au-dessus de 14°, un liquide limpide comme de l'eau, incolore, inodore, insipide, de consistance huileuse, et sans action sur les couleurs végétales, lorsqu'il n'a pas encore été exposé au contact de l'air. Si au contraire il a éprouvé l'action de l'air, il est jaune, il a une odeur et une saveur rances, et il rougit le papier de tournesol. A + 14°, il forme une masse cristalline blanche, et dans l'alcool fortement refroidi il cristallise en longues aiguilles. Il est presque insoluble dans l'eau, facilement soluble dans l'alcool et dans l'éther.

L'acide oléique est un *acide non volatil* ; soumis à la distillation sèche, il donne naissance à différents hydrocarbures et à de l'*acide sébacique.*

L'*acide sébacique*, $C^{20}H^{18}O^{8}$, est un acide qui ressemble beaucoup à l'acide benzoïque ; il ne peut être obtenu que par distillation de l'acide oléique, et il *se forme exclusivement aux dépens de ce dernier*, de sorte que, de la formation d'acide sébacique lors de la distillation d'une graisse, on peut conclure avec certitude à la présence de l'acide oléique Il se présente sous forme de cristaux aiguillés, blancs, nacrés, qui *au microscope* paraissent réunis en groupes, ou sous forme de grandes lames partant d'un centre et se pénétrant sous des angles différents ; en outre les cristaux se terminent en pointe, sans former un angle de troncature mesurable. Voyez *Funke*, Atlas, pl. I, fig. 5. Il fond à 127° et il distille sans décomposition. Il est soluble dans l'eau bouillante, et en toutes conditions et proportions dans l'alcool et dans l'éther. Sous l'influence d'une ébullition prolongée (6 à 8 jours), avec de l'*acide azotique*, il se transforme en *acide pyrotartrique*.

Si l'on traite l'*acide oléique* par l'*acide azoteux*, toute la masse se transforme en un acide facilement cristallisable, isomère de l'acide oléique et fondant à 45°, l'*acide élaïdique.*

Une petite quantité d'acide azoteux suffit pour convertir une grande quantité d'acide oléique en acide élaïdique.

L'acide oléique chauffé avec de l'*acide azotique fumant* et distillé fournit tous les acides huileux volatils de la formule $C^{n}H^{n}O^{4}$.

Avec l'acide azotique ordinaire, l'acide oléique donne de l'acide subérique et des acides d'une constitution analogue.

Chauffé avec de l'hydrate de potasse, il se décompose en *acide palmitique*, *acide acétique* et *hydrogène.*

Les combinaisons de l'acide oléique avec les bases sont molles, visqueuses, incristallisables, et par suite elles conviennent pour la préparation des savons et des emplâtres mous. Cependant l'oléate neutre de plomb est une poudre blanche, qui fond à 80° et *se distingue des sels plombiques de tous les acides gras solides par sa solubilité dans l'alcool bouillant.*

Recherche. — La recherche de l'acide oléique est basée sur sa séparation des acides gras solides, desquels il se distingue suffisamment par la solubilité de son sel de plomb dans l'éther bouillant, par sa réaction en présence de l'acide azoteux et par ses produits de distillation sèche. Aucun des autres acides gras soumis à la distillation sèche ne donne d'acide sébacique, cependant nous devons faire remarquer que l'*acide oléique modifié par l'influence de l'air* ne donne souvent que très-peu d'*acide sébacique.*

§ 80.

GRAISSES.

Les substances que l'on a coutume de désigner sous le nom de *graisses,* et qui sont très-répandues dans le règne animal et dans le règne végétal, sont, comme on le sait, des glycérides des acides gras, c'est-à-dire des éthers neutres de l'alcool triatomique, la glycérine : $C^6H^8O^6$ ou $\left.\begin{matrix}C^6H^5\\H^3\end{matrix}\right\}O^6$. Si nous désignons par R les radicaux des acides gras, la formule générale des glycérides est $\left.\begin{matrix}C^6H^{5'''}\\R'^3\end{matrix}\right\}O^6$. Mais les graisses qui se rencontrent dans le règne animal sont des mélanges de différents glycérides, des glycérides de l'acide oléique, de l'acide palmitique, de l'acide stéarique, etc.

État naturel : Dans l'organisme animal les graisses se trouvent dans tous les organes ; elles sont accumulées dans certaines régions, et on les trouve dans tous les liquides animaux, l'urine exceptée.

A la température ordinaire les graisses animales sont molles et visqueuses; quelques-unes possèdent une grande consistance, d'autres au contraire sont fluides.

Toutes les graisses possèdent les propriétés communes suivantes : elles sont incolores ou jaunâtres, insipides et inodores (à l'état frais), elles surnagent l'eau, elles rendent le papier et le linge transparents (taches de graisse), elles fondent au-dessous du point d'ébullition de l'eau, se solidifient par un refroidissement énergique en lamelles ou écailles blanches et nacrées (notamment dans leurs solutions alcooliques) ; elles sont insolubles dans l'eau, généralement solubles dans l'alcool bouillant, d'où elles se séparent par le refroidissement ; *elles sont toutes facilement solubles dans l'éther et les huiles volatiles.* Lorsque l'eau tient en dissolution des substances qui lui donnent de la viscosité et une densité plus grande, les graisses qu'elles renferment y restent suspendues sous forme de gouttelettes microscopiques. Sous l'influence de l'air les graisses se décomposent avec dégagement d'acides volatils (elles deviennent rances). Chauffées au contact de l'air, elles s'enflamment et brûlent avec une flamme éclairante.

Lorsqu'on fait bouillir sans interruption les graisses avec les hydrates alcalins et de l'eau, elles sont *saponifiées,* c'est-à-dire que les acides forment avec l'alcali employé des combinaisons solubles dans l'eau, tandis

que la glycérine se sépare. Traitées de la même manière avec les oxydes des métaux lourds, elles donnent des *emplâtres*.

En outre toutes les graisses fortement chauffées dégagent une odeur très-caractéristique, extrêmement pénétrante et exerçant un action très-irritante sur les muqueuses du nez et des yeux; cette odeur est due à la formation d'une combinaison très-volatile, liquide à la température ordinaire, et qui porte le nom d'*acroléine*.

Les principaux glycérides qui se rencontrent dans les graisses animales sont les suivants :

Tristéarine.

A l'état pur elle constitue une masse blanche. Dans sa solution alcoolique bouillante elle cristallise par le refroidissement en écailles brillantes, se présentant au microscope sous forme de tables quadrangulaires, qui sont des rhombes presque carrés, avec les angles = 90°5′; plus rarement ce sont des prismes rhombiques courts. Quelquefois elle se sépare de sa solution alcoolique sous forme de masses mamelonnées. Elle fond à + 63°. Si on la chauffe un peu au-dessus de son point de fusion, elle fond maintenant, après s'être solidifiée par le refroidissement, dès la température de + 53°, mais elle reprend, après s'être de nouveau solidifiée, son point de fusion primitif. Voyez *Funke*, Atlas, pl. VI, fig. 6.

Tripalmitine.

C'est une matière blanche, molle, qui, par le refroidissement de sa solution alcoolique bouillante, se sépare sous forme d'une poudre blanche poreuse ou en écailles; au microscope ce sont ordinairement des groupes d'aiguilles très-fines, qui s'irradient autour d'un centre et se présentent sous forme de filaments flexueux, très-délicats. (Voyez *Funke*, Atlas, pl. VI, fig. 5; *Robin* et *Verdeil*, Atlas, pl. XLV, fig. 5. I. K. L.) Elle est très-facilement fusible.

Trioléine.

C'est une huile incolore, se solidifiant à — 5° en aiguilles cristallines; elle rancit facilement à l'air et se colore. Elle est difficilement soluble dans l'alcool, facilement dans l'éther.

Dans les suifs, c'est la tristéarine qui domine; dans les graisses analogues au beurre, c'est la tripalmitine, et dans les graisses liquides à la température ordinaire (huiles), c'est l'oléine.

De la recherche de la graisse en général.

Lorsque la graisse se rencontre en grande quantité, comme cela a lieu dans certaines parties du corps et dans quelques organes, tout le monde peut facilement la reconnaître à ses caractères extérieurs, et il n'est pas alors besoin d'avoir recours à la zoochimie pour la déterminer. Mais il n'en est plus de même dès qu'il s'agit de rechercher de petites quantités de matières grasses dans des substances animales et surtout dans des liquides animaux.

Dans ce cas la question ne peut être résolue qu'à l'aide du microscope et de l'analyse chimique. Si dans une substance quelconque il y a de la graisse *libre*, c'est-à-dire non saponifiée, on peut toujours la reconnaître au moyen du microscope. Cet instrument montre la graisse sous forme de gouttelettes, de vésicules ou de globules, et enfin sous forme de cellules, c'est-à-dire renfermée dans des cellules proprement dites. Les *gouttelettes* graisseuses sont aplaties, elles possèdent un grand pouvoir réfringent, des contours obscurs et en même temps assez irréguliers ; les *vésicules* sont au contraire parfaitement sphériques et non diffluentes. Les *cellules* sont rondes ou ovales, parfaitement lisses, quelquefois polyédriques par pression réciproque, elles ont une surface unie, brillante, très-réfringente, des contours nets et obscurs à la lumière transmise, des bords brillants comme de l'argent et un milieu blanchâtre à la lumière réfléchie. Si, en comprimant les cellules graisseuses, on les dépouille en partie de leur contenu, leur surface se ride plus ou moins. On peut aussi de cette façon distinguer les gouttelettes graisseuses des cellules.

De bonnes gravures de gouttelettes et vésicules graisseuses se trouvent dans *Robin* et *Verdeil*, Atlas, pl. XLV, fig. 2-5, et *Funke*, Atlas, pl. VII, fig. 4 et 5.

La graisse qui renferme peu d'acide oléique et qui offre par suite plus de consistance se présente aussi quelquefois sous forme de grumeaux globulaires ou cylindriques, faiblement transparents, mais réfractant toujours fortement la lumière. Si dans ce cas on éprouve quelque hésitation, on traite la substance par l'éther, qui dissout la masse si elle se compose de graisse.

Par voie chimique, on peut découvrir la graisse en desséchant la substance en question, la pulvérisant si c'est possible, et l'épuisant avec de l'éther, qui dissout peu à peu toute la graisse. On évapore l'extrait éthéré, et l'on essaye le résidu au point de vue des produits qu'il donne à la distillation sèche (*acides gras*, *acroléine*), de sa fusibilité, etc. On peut redissoudre une partie dans l'éther, laisser évaporer une goutte de la solution sur l'objectif, et procéder à l'examen microscopique. Dans le résidu on reconnaîtra les formes cristallines caractéristiques de la palmitine et de la stéarine, etc., ou plus fréquemment de simples gouttelettes huileuses. Lorsqu'il s'agit de décider si une substance renferme des *glycérides*, c'est-à-dire des *graisses proprement dites* ou des *acides gras libres*, on procède de la manière suivante :

On épuise la substance en l'agitant à plusieurs reprises avec de l'éther, on filtre dans un vase que l'on peut fermer, on ajoute au liquide filtré un peu de lessive de soude et l'on agite avec soin. Sous l'influence de ce traitement les acides gras qui peuvent se trouver libres se transforment en sels de soude qui se dissolvent dans l'eau, tandis que la graisse neutre reste dissoute dans la couche d'éther surnageante. On décante celle-ci avec une pipette, on agite de nouveau le résidu aqueux avec de l'éther, et l'on répète ce traitement tant que l'éther absorbe quelque chose. Les extraits éthérés

évaporés laissent les graisses proprement dites qui peuvent être présentes.

La solution aqueuse, qui contient, unis à la soude, les acides gras primitivement *libres*, est chauffée au bain-marie, afin d'expulser l'éther qui reste, concentrée à un petit volume, et, après refroidissement, sursaturée avec de l'acide chlorhydrique, qui précipite les acides gras. Si l'on mélange la solution alcoolique de ces derniers avec une solution alcoolique d'acétate neutre de plomb, il se forme un précipité analogue à un emplâtre et composé des sels plombiques des acides gras. Si l'on traite ce précipité avec de l'éther bouillant, l'oléate de plomb entre en dissolution, tandis que le palmitate et le stéarate de plomb restent non dissous. Ce résidu, décomposé par l'acide chlorhydrique et traité par l'alcool bouillant, donne de l'acide palmitique et de l'acide stéarique libres.

Appendice aux graisses et aux acides gras.

§ 81.

CÉRÉBRINE.

Composition centésimale : carbone 68.23, hydrogène 11.03, azote 4.68, oxygène 16.06.

Formule : $C^{34}H^{33}AzO^{6}$.

État naturel : Elle se rencontre dans le cerveau, probablement aussi dans la moelle épinière, les nerfs, le jaune d'œuf.

C'est une poudre blanche, poreuse, très-légère, se présentant au microscope sous forme de molécules sphériques. Elle est inodore et insipide; chauffée à 80°, elle se décompose en prenant une coloration brune; chauffée plus fortement à l'air, elle brûle avec une flamme rouge fuligineuse. La cérébrine est insoluble dans l'eau, dans l'alcool et l'éther froids, soluble dans l'alcool et l'éther bouillants. Ses dissolutions ont une réaction neutre.

Si l'on traite la cérébrine par l'eau bouillante, elle se gonfle comme l'amidon et donne une émulsion.

Les acides et les alcalis étendus ne l'altèrent pas; bouillie pendant longtemps avec des acides, elle donne une espèce de sucre.

Recherche. — La recherche de la cérébrine repose sur sa préparation à l'état pur, sur l'étude de ses propriétés et sur l'analyse.

W. Müller a préparé la cérébrine en triturant la substance cérébrale avec de l'eau de baryte de manière à obtenir un liquide laiteux peu épais, puis chauffant à l'ébullition et traitant par l'alcool bouillant le coagulum produit par la chaleur. De l'extrait alcoolique filtré bouillant, il se sépara un mélange de cholestérine et de cérébrine avec d'autres substances imparfaitement étudiées; ce mélange fut traité à plusieurs reprises par l'éther froid, afin d'éliminer la cholestérine. Le résidu insoluble fut purifié par des cristallisations répétées dans l'alcool bouillant.

§ 82.

LÉCITHINE.

Composition centésimale : carbone 64.86, hydrogène 10.81, azote 1.80, phosphore 3.98, oxygène 18.55.
Formule : $C^{42}H^{84}AzPhO^{9}$.

État naturel : On la trouve dans le cerveau et dans la substance nerveuse, dans les globules sanguins, dans la bile, dans le jaune d'œuf.

C'est une masse analogue à la cire, non nettement cristalline, facilement fusible, qui se gonfle dans l'eau comme l'amidon, sans s'y dissoudre, et qui est facilement soluble dans l'alcool et dans l'éther. Chauffée à l'air, elle fond, prend feu et laisse un charbon contenant du phosphore.

1. Si l'on mélange la solution alcoolique de la lécithine avec une solution alcoolique de *chlorure de platine* acidulée avec de l'acide chlorhydrique, on obtient un précipité floconneux, jaunâtre, de *chlorure de platine et de lécithine* ($C^{42}H^{85}AzPhO^{8}$, Cl, $PtCl^{5}$), qui se prend en masse par l'agitation, est insoluble dans l'eau et l'alcool, mais se dissout dans l'éther, le sulfure de carbone, le chloroforme et la benzine. L'alcool le précipite de ces dissolutions sous forme de flocons jaunes.

2. Si à une dissolution éthéro-alcoolique de la lécithine on ajoute une solution alcoolique de *bichlorure de cadmium*, on obtient un précipité blanc, floconneux de *chlorure de cadmium et de lécithine*, qui est peu soluble dans l'alcool et l'éther, mais facilement soluble dans l'alcool contenant de l'acide chlorhydrique.

3. Si dans la solution éthérée du chlorure de platine et de lécithine on fait passer un courant d'acide sulfhydrique, du sulfure de platine se précipite, et la solution filtrée évaporée laisse du *chlorhydrate de lécithine* sous forme d'une masse cireuse.

4. Si l'on mélange une solution éthéro-alcoolique de lécithine avec une *solution alcoolique de potasse*, il se forme un précipité cristallin contenant de la substance organique.

5. Si l'on verse une solution alcoolique de chlorhydrate de lécithine dans de l'*eau de baryte* bouillante, le sel se dédouble en *acide phosphoglycérique*, *névrine* (voyez plus loin) et *acides gras :* acides palmitique et oléique.

La lécithine éprouve une décomposition analogue lorsqu'on la traite par des acides. Elle se décompose avec une très-grande facilité ; l'altération se produit spontanément, lentement à froid, et rapidement à chaud; elle est aussi décomposée par une longue ébullition dans l'alcool.

Recherche. — La recherche est basée sur la préparation de la substance pure, de la double combinaison platinique, sur la détermination du poids équivalent de cette dernière et sur l'examen des produits de décomposition fournis par l'eau de baryte.

Le sel double de platine renferme 10,2 pour 100 de *platine*.

Strecker a préparé la lécithine avec le jaune d'œuf de la manière suivante :

On traite le jaune d'œuf avec un mélange d'alcool et d'éther, tant que ces liquides dissolvent une quantité notable de substance, on filtre, on évapore à une douce chaleur la majeure partie de l'éther, on ajoute de l'alcool jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de trouble (dû à la séparation d'huiles grasses), et dans la solution jaunâtre limpide on verse maintenant une solution alcoolique de chlorure de platine acidulée avec de l'acide chlorhydrique, tant qu'il se forme un précipité de chlorure double de platine et de lécithine, qu'on débarrasse ensuite des graisses adhérentes en le dissolvant à plusieurs reprises dans l'éther et le précipitant par l'alcool. La solution éthérée du sel double de platine est ensuite traitée par l'hydrogène sulfuré, le sulfure de platine est séparé par filtration, le liquide filtré est évaporé à sec, le résidu de chlorhydrate de lécithine est dissous dans l'alcool éthéré et agité avec de l'oxyde d'argent ; on filtre, on élimine l'argent dissous au moyen d'un courant d'hydrogène sulfuré, on filtre et on évapore le liquide filtré.

D'après ses produits de décomposition et ses réactions, la lécithine doit être regardée comme le sel de névrine d'un acide phosphoglycérique, dans lequel 2 atomes de H sont remplacés par les radicaux d'acides gras (acides palmitique, oléique, stéarique, peut-être d'autres encore).

Protagon. — En traitant par l'éther à 0° le cerveau trituré avec de l'eau, éliminant l'éther, dissolvant le résidu au bain-marie à 45° dans de l'alcool à 85 pour 100, refroidissant la solution à 0° et lavant le précipité floconneux avec de l'éther, *O. Liebreich* a préparé un corps azoté contenant du phosphore, auquel il a donné le nom de *protagon*, mais qui d'après les recherches récentes de *Diakonow* et *Strecker* serait un mélange de cérébrine et de lécithine.

§ 83.

ACIDE PHOSPHOGLYCÉRIQUE.

Composition centésimale : carbone 20.93, hydrogène 5.23, phosphore 18.02, oxygène 55.82.

Formule : $C^3H^9PhO^6$.

État naturel : Ce corps a été trouvé dans le cerveau, la substance médullaire des nerfs, dans le jaune d'œuf, dans la bile ; mais il est probable que sa présence dans ces diverses matières est due simplement à la décomposition de la lécithine par le traitement mis en usage pour l'extraction de l'acide.

L'acide phosphoglycérique libre est une masse sirupeuse, gluante, d'une saveur très-acide, qu'une douce chaleur suffit pour dédoubler en glycérine et acide phosphorique. Chauffé à l'air, il brûle et laisse un charbon très-acide (réaction due à la présence d'acide phosphorique).

L'acide phosphoglycérique se dissout facilement dans l'eau et donne des sels presque tous facilement solubles dans l'eau, mais difficilement solubles dans l'alcool.

1. Si l'on sature la solution aqueuse de l'acide phosphoglycérique avec du *carbonate de baryte*, si l'on filtre, si l'on concentre le liquide filtré et si on le mélange avec le double de son volume d'alcool, il se précipite du *phosphoglycérate de baryte.*

2. Si l'on dissout du *phosphoglycérate de baryte* dans l'eau, si l'on précipite exactement la baryte en ajoutant avec précaution de l'acide sulfurique, si l'on filtre pour séparer le sulfate de baryte, si l'on sature par le carbonate de chaux, si l'on filtre de nouveau et si l'on concentre le liquide filtré par ébullition, du *phosphoglycérate de chaux* se précipite sous forme de lamelles nacrées.

3. Si l'on mélange la solution de phosphoglycérate de baryte avec de l'acétate neutre de plomb, on obtient un précipité floconneux de *phosphoglycérate de plomb.*

Recherche. — Elle est surtont basée sur la préparation du sel de baryte et du sel de plomb. Le phosphoglycérate de chaux en solution saturée *à froid* se sépare lorsqu'on fait bouillir le liquide ; cette réaction est tout à fait caractéristique. Le sel de baryte laisse, lorsqu'on le calcine, 75,02 pour 100 de *pyrophosphate de baryte*, le sel de chaux 60,55 pour 100 de *pyrophosphate de chaux.*

§ 84.

CHOLESTÉRINE.

Composition centésimale : carbone 83.87, hydrogène 11.82, oxygène 4.31.
Formule : $C^{26}H^{44}O$.

État naturel : Elle se rencontre dans le cerveau, la moelle épinière, la substance des nerfs, dans la bile, le sérum et les globules sanguins, le jaune d'œuf, la rate, l'enduit sébacé, le contenu de l'intestin, les excréments, le méconium. A l'*état pathologique* on la trouve dans les calculs biliaires, les exsudations hydropiques, les kystes et les vésicules à échinocoques, le pus, les tubercules anciens, les ovaires dégénérés, les tumeurs cancéreuses, les crachats des tuberculeux, l'urine des ictériques et des diabétiques, la cataracte cristalline, l'athérome des membranes vasculaires.

Dans une solution alcoolique se refroidissant lentement la cholestérine cristallise en lamelles blanches nacrées, grasses au toucher. Au microscope elle se présente sous forme de tables minces, rhombiques, parfaitement transparentes, dont les bords et les angles sont ordinairement plus ou moins endommagés et brisés irrégulièrement. Les angles des cristaux ont constamment 79°30′ et 100°30′.

Voyez *Funke*, Atlas, pl. VI, fig. 1 et 2. *Robin* et *Verdeil*, pl. XXXIV, fig. 3 et 4, pl. XXXV, fig. 1, 2 et 3.

La cholestérine est insipide et inodore, complètement neutre, elle fond

à 145° ; chauffée avec précaution à 360°, elle peut sublimer sans décomposition; elle devient électrique par le frottement, et elle fournit à la distillation sèche une huile offrant l'odeur agréable de géranium. Elle est complétement insoluble dans l'eau, mais elle se dissout dans l'alcool bouillant, duquel elle se sépare en cristaux par le refroidissement ; elle est aussi soluble dans l'éther, la benzine, le chloroforme et le pétrole. De la solution éthérée elle se sépare ordinairement en aiguilles fines et soyeuses. Une solution de savon, les huiles grasses ainsi que les dissolutions de bile purifiée dissolvent également une certaine quantité de cholestérine. Les solutions de cholestérine ont une réaction neutre et dévient *à gauche* le rayon de lumière polarisée avec une intensité proportionnelle à leur richesse en cholestérine.

1. Si l'on traite les cristaux de la cholestérine avec un mélange de 5 vol. d'*acide sulfurique* et de 1 vol. d'*eau*, et si l'on chauffe doucement, les cristaux examinés au microscope offrent sur les bords une coloration rouge carmin très-vive ; au bout de 1 ou 2 heures le rouge carmin passe au violet. Si l'on prend un mélange de 3 vol. d'acide sulfurique et de 1 vol. d'eau, les tables rhombiques offrent des bords violets, lorsqu'on les chauffe doucement au-dessous du couvre-objet. Si l'on étend l'acide encore plus, les bords paraissent lila et se résolvent en gouttelettes (*Moleschott*). *Funke*, Atlas, pl. VI, fig. 2.

2. L'*acide sulfurique concentré* et un peu d'*iode*, ou le *chlorure de zinc* et l'*iode* colorent la cholestérine en vert bleu ou violet. *Funke*, Atlas. pl. VI, figure 3.

3. Si l'on évapore doucement de la cholestérine avec une goutte d'*acide azotique concentré*, et si l'on humecte le résidu jaune encore chaud avec une goutte d'*ammoniaque*, il se produit une coloration rouge foncé (*H.Schiff*).

4. Si l'on arrose de la cholestérine avec de l'*acide sulfurique concentré*, si l'on broie et si l'on ajoute du chloroforme, on obtient une solution rouge sang ou violette, qui redevient incolore au contact de l'air en passant successivement par le violet, le bleu et le vert.

[Pour produire cette réaction *Salkowski* procède de la manière suivante : il dissout 1 centigr. de cholestérine dans du chloroforme et ajoute un éga volume d'acide sulfurique concentré; immédiatement, par l'agitation, le chloroforme prend les teintes bleue, rouge, rouge-cerise, pourpre, et cette coloration persiste très-longtemps sans s'altérer. En même temps l'acide sulfurique sous-jacent au chloroforme acquiert une fluorescence verte très-prononcée. — Quelques gouttes de la solution chloroformique rouge, versées dans une capsule, se colorent rapidement en bleu, vert, jaune. Si le vase est parfaitement sec, la couleur persiste sans changement; s'il y a une trace d'humidité, la modification de couleur se produit. Additionnée d'eau, la dissolution devient d'abord plus pâle, puis bleue et enfin presque incolore, en montrant encore une belle fluorescence verte. En ajoutant de l'acide acétique, le changement de couleur s'arrête au bleu.]

Bouillie avec l'acide sulfurique concentré (ou l'acide phosphorique), la

cholestérine se décompose en différents hydrocarbures (*cholestériline* et *cholestérone*).

Oxydée par l'acide azotique concentré, elle donne de l'*acide acétique*, de l'*acide butyrique*, de l'*acide caproïque*, et de l'*acide cholestérique*.

Préparation. — La manière la plus facile de préparer la cholestérine est la suivante :

Des calculs de cholestérine sont épuisés complétement avec de l'eau bouillante, qui dissout les pigments et les acides biliaires et différents sels minéraux; on triture le résidu, et l'on fait bouillir avec de l'alcool la poudre complétement sèche. On filtre le liquide bouillant, et par le refroidissement la cholestérine se sépare. On jette les cristaux sur un filtre et on les fait recristalliser dans l'alcool bouillant.

Recherche. — Elle repose sur la préparation et l'examen microscopique. Si en examinant une substance au microscope on trouve des tables rhombiques minces parfaitement transparentes, souvent superposées en grand nombre, offrant les angles indiqués précédemment et qui, en outre, sont caractérisés par leur insolubilité dans l'eau, les acides étendus et les alcalis, par leur solubilité dans l'alcool et dans l'éther, et par les réactions mentionnées en 1, 2 et 4, on est certain que l'on a affaire à de la cholestérine ; mais nous devons faire remarquer que lors de l'examen du contenu des hydatides, il est quelquefois nécessaire, à cause de la grande transparence des cristaux de cholestérine, d'adapter au microscope un diaphragme latéral ou central, afin que les contours de ces tables minces ne passent pas inaperçus. Si la chlorestérine ne s'offre pas immédiatement à l'observation sous forme cristalline, elle se trouve fréquemment dans l'extrait éthéré de la substance essayée, et par évaporation de cet extrait elle peut être obtenue en cristaux et reconnue ; mais la séparation de cette substance des graisses proprement dites est toujours difficile, et elle est basée sur la transformation de ces dernières en savon, la cholestérine n'étant pas saponifiable. Mais lors de la décomposition du savon, celle-ci est entraînée avec l'acide gras ; aussi est-il plus convenable de combiner l'acide gras avec l'oxyde de plomb et de traiter le savon plombique par l'alcool bouillant. Le sel de plomb qui entre en même temps en dissolution se sépare généralement plus tôt que la cholestérine.

L'*ambraïne*, extraite de l'ambre gris, qui est probablement un produit pathologique du canal intestinal du *Physeter macrocephalus* (cachalot) analogue aux calculs biliaires, la *castorine* contenue dans le castoréum et l'*excrétine* provenant des excréments de l'homme adulte, sont des substances cristallisables qui offrent certainement de grandes ressemblances avec la cholestérine, mais qui sont encore très-imparfaitement étudiées. Du reste, l'excrétine renferme du soufre. (Voyez § 250, Excréments.)

B. — *Autres acides non azotés qui se rencontrent dans l'organisme animal.*

§ 85.

ACIDE BENZOÏQUE.

Composition centésimale : carbone 68.85, hydrogène 4.92, oxygène 26.23.
Formule : $C^{14}H^6O^4$.

État naturel : Il se rencontre dans l'urine putréfiée des herbivores. dans l'urine de ces mêmes animaux, à la suite d'un travail forcé et d'une mauvaise alimentation, dans le smegma du prépuce, dans la sueur et dans les capsules surrénales.

A l'état sublimé l'acide benzoïque se présente sous forme de fines aiguilles flexibles, incolores et brillantes; préparé par voie humide, il cristallise en écailles. Par refroidissement des solutions aqueuses on obtient toujours des cristaux, qui, au microscope, s'offrent sous forme de tables ayant exactement 90° et placées les unes à la suite des autres, de manière à présenter une disposition dendritique, ou bien superposées ; on trouve rarement un angle obtus, mais alors les deux angles = 135°. (Fig. 51; voyez aussi *Funke*, Atlas, pl. II, fig. 6.)

Chauffé à 240°, l'acide benzoïque se volatilise sans décomposition en vapeurs blanches, qui excitent la toux et donnent lieu à une éruption particulière sur la muqueuse pharyngienne, et se déposent sur les corps froids sous forme de fines aiguilles allongées. L'acide benzoïque est très-difficilement soluble dans l'eau froide; il se dissout assez facilement dans l'eau bouillante et l'alcool, ainsi que dans l'éther; il est inodore, il a une saveur piquante, chaude et ses solutions rougissent le papier de tournesol bleu. Enflammé, il brûle comme une graisse avec une flamme éclairante et fuligineuse.

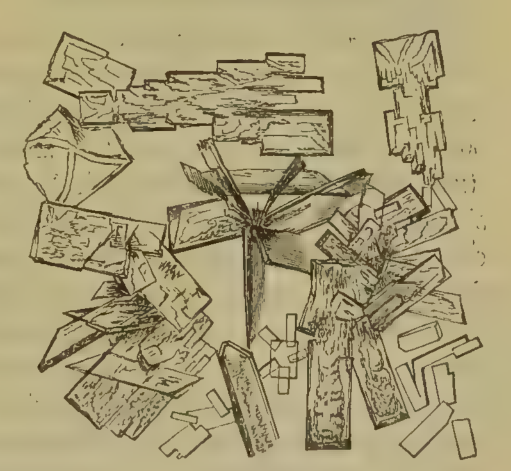


Fig. 51. — Acide benzoïque.

Si l'on évapore les solutions aqueuses de l'*acide benzoïque libre*, une grande partie de ce dernier se volatilise avec les vapeurs aqueuses,

Pris à l'intérieur, il se transforme dans l'organisme en acide hippurique, et il se retrouve dans l'urine sous cette forme. L'acide nitrobenzoïque se convertit dans les mêmes conditions en acide nitro-hippurique.

L'acide benzoïque forme avec la plupart des oxydes des sels solubles dans l'eau; seulement avec ceux qui sont des bases faibles il donne des combinai-

sons insolubles ou difficilement solubles. Les benzoates alcalins sont solubles dans l'alcool.

1. Le *perchlorure de fer* produit dans la solution des benzoates alcalins un précipité jaune brunâtre de *benzoate de peroxyde de fer* qui, au contact de l'ammoniaque, se décompose en donnant naissance à de l'*hydrate de peroxyde de fer* insoluble et à du benzoate d'ammoniaque qui reste en dissolution. Les acides forts séparent la majeure partie de l'acide benzoïque du benzoate de fer.

2. Les *acides minéraux* déplacent l'*acide benzoïque* des solutions des benzoates sous forme de petites écailles blanches, cristallines et brillantes.

3. L'*acétate de plomb* ne précipite pas, ou tout au moins pas immédiatement, l'acide benzoïque libre et le benzoate d'ammoniaque, mais il précipite en flocons blancs les benzoates à bases alcalines fixes.

4. En mettant dans un mélange d'*alcool*, d'*ammoniaque* et de *chlorure de baryum* de l'acide benzoïque libre ou combiné à un alcali, il ne se produit pas de précipité.

5. Bouilli avec de l'*acide azotique* concentré, l'acide benzoïque se transforme en *acide nitrobenzoïque*.

6. Chauffé avec des *alcalis* (potasse ou soude caustique), l'acide benzoïque se dédouble en *benzine* et *acide carbonique* ($C^{14}H^6O^4 = C^{12}H^6 + C^2O^4$).

7. Si dans une capsule de porcelaine on évapore en le faisant bouillir un mélange d'acide benzoïque et d'un peu d'acide azotique, et si l'on chauffe plus fortement le résidu, il se développe l'odeur d'essence d'*amandes amères* ou de *nitrobenzine* (*Hoppe-Seyler*).

Recherche. — L'acide benzoïque préparé à l'état pur offre des propriétés si caractéristiques qu'il peut être reconnu sans beaucoup de difficulté. C'est tout au plus si on pourait le confondre avec l'acide succinique et l'acide hippurique. Mais il se distingue par la coloration du précipité avec le perchlorure de fer, qui est d'un rouge pâle tirant sur le brunâtre avec l'acide succinique, mais beaucoup plus clair et plus jaune avec l'acide benzoïque ; en outre l'acide succinique est facilement soluble dans l'eau froide, tandis que l'acide benzoïque s'y dissout très-difficilement. De plus, comme les succinates alcalins sont insolubles dans l'alcool et que les benzoates ne s'y dissolvent pas, on peut, en se basant sur cette différence de solubilité, séparer facilement les deux acides l'un de l'autre. Enfin la réaction des deux acides en présence du chlorure de baryum et de l'alcool, donne un résultat décisif. L'acide benzoïque se distingue de l'acide hippurique par la manière dont il se comporte sous l'influence de la chaleur (voyez *acide hippurique*), par sa solubilité beaucoup plus faible dans l'éther, par sa *forme cristalline* et par sa composition, puisque l'acide benzoïque ne renferme pas d'azote et que l'acide hippurique est un corps azoté.

S'il s'agit de découvrir de *petites quantités d'acide benzoïque* dans des liquides animaux, on procède de la manière suivante : Le liquide en question, préalablement neutralisé ou sursaturé par le carbonate de soude, dans le cas où il a une réaction acide, est évaporé au bain-marie, le résidu est

épuisé par l'alcool et l'extrait alcoolique mélangé avec un peu d'acide chlorhydrique. Si alors il ne se sépare pas de cristaux d'acide benzoïque en quantité bien appréciable, on épuise la masse par l'éther, et l'on abandonne la solution éthérée à l'évaporation spontanée ; en ajoutant de l'eau à l'extrait éthéré, qui le plus souvent offre une consistance oléagineuse, l'acide benzoïque, s'il est présent, se sépare à l'état cristallin. S'il y a trop de matière grasse, on traite la masse séparée par l'alcool étendu, qui laisse la graisse non dissoute, mais dissout l'acide benzoïque ; après l'évaporation de l'alcool, on obtient les cristaux d'acide benzoïque assez purs. Ils se présentent alors au microscope sous forme de tables rectangulaires.

§ 86.

ACIDE LACTIQUE.

Composition centésimale : carbone 40.00, hydrogène 6.67, oxygène 53.33.
Formule : $C^6H^6O^6$.

A. — *Acide lactique ordinaire ; acide lactique de fermentation.*

État naturel : L'acide lactique ordinaire a été trouvé, soit libre, soit uni à des bases, dans le suc gastrique, dans le contenu de l'intestin grêle et du gros intestin, dans le chyle du canal thoracique des chevaux, à la suite d'une alimentation riche en amidon, dans le thymus du veau, dans le cerveau, probablement aussi dans d'autres glandes, comme la rate, le foie, le corps thyroïde, le pancréas, dans le liquide allantoïdien de la vache, dans le lait aigre, dans l'urine des personnes diabétiques et rachitiques.

A l'état très-concentré, l'acide lactique ordinaire pur est un liquide sirupeux, inodore et incolore, ou coloré quelquefois en jaunâtre, qui ne se solidifie en aucune circonstance et qui possède une saveur forte et nettement acide. Son poids spécifique est égal à 1,215. Il se dissout en toutes proportions dans l'eau, l'alcool et l'éther, et il attire l'humidité de l'air. Il offre une réaction nettement acide, même lorsqu'il est très-étendu. L'acide lactique n'est pas volatil, et il chasse de leurs sels les acides volatils (quelques acides minéraux sont eux-mêmes expulsés par cet acide) ; si on l'expose pendant longtemps à une température de 130 à 140°, il perd son eau et il reste de l'anhydride lactique. Lorsqu'on le chauffe plus fortement, il se décompose en donnant naissance à de l'*acide carbonique*, de l'*oxyde de carbone*, de l'*aldéhyde* et à d'autres combinaisons.

Si l'on chauffe doucement de l'acide lactique avec 5 ou 6 fois son poids d'*acide sulfurique*, il se dégage une quantité considérable d'*oxyde de carbone*, et, si l'on ajoute de l'eau il se sépare un corps humique brun.

Bouilli pendant longtemps avec de l'*acide azotique*, l'acide lactique se transforme en acide oxalique ; oxydé avec du *bichromate de potasse* et de l'*acide sulfurique*, il donne de l'*acide formique* et de l'*acide acétique*.

Sous l'influence de certains ferments il se décompose en *acide butyrique*, *acide carbonique* et *hydrogène*.

Chauffé avec de l'*acide iodhydrique*, il se transforme en *acide propionique.*

L'acide lactique forme avec les bases des sels généralement neutres, qui sont sans exception solubles dans l'eau ; un grand nombre se dissolvent aussi dans l'alcool ; mais ils sont insolubles dans l'éther. Les lactates alcalins, ainsi que les lactates de baryte, d'alumine, de fer et d'étain ne sont pas cristallisables ; les autres lactates cristallisent facilement et sont inaltérables à l'air. Les lactates alcalins et les lactates terreux se transforment au rouge en carbonates ; les sels des métaux proprement dits laissent l'oxyde ou le métal.

Parmi les lactates, les suivants offrent une importance particulière pour reconnaître l'acide lactique :

1. Le *lactate de chaux*, $C^6H^5CaO^6+5HO$ (=29,22 p. 100 d'eau), s'obtient en faisant bouillir l'acide lactique avec du carbonate de chaux, et il se sépare de la solution aqueuse concentrée sous forme de grains blancs et durs. Vu au microscope le lactate de chaux forme de fines aiguilles réunies en touffes; deux de ces touffes sont toujours accolées l'une à l'autre par une sorte de pédoncule, de façon à ressembler à des pinceaux qui se pénètrent mutuellement (fig. 52; voyez aussi *Funke*, Atlas, pl. I, fig. 4; *Robin* et *Verdeil*, Atlas, pl. IX, fig. 3). Le lactate de chaux est facilement soluble dans l'eau bouillante et dans l'alcool. Une partie en poids du sel exige pour se dissoudre neuf parties et demie en poids d'eau froide.



Fig. 52. — Lactate de chaux.

2. Le *lactate de zinc*, $C^6H^5ZnO^6+3HO$ (=18.18 p. 100 d'eau), s'obtient en faisant bouillir de l'oxyde de zinc pur ou carbonaté avec de l'acide lactique. Si la dissolution est concentrée, il se sépare par le refroidissement en croûtes cristallines ; si elle est étendue, il se forme de petits cristaux aiguillés.

Sous le microscope on obtient, par refroidissement rapide d'une solution bouillante de lactate de zinc, de jolis groupes d'aiguilles, disposés en boules, ayant une grande ressemblance avec ceux que forme le sulfate de chaux (fig. 53, en haut et à gauche); avec un plus fort grossissement, on s'assure facilement que les formes fondamentales de chacun des cristaux sont des prismes verticaux avec faces droites, ou le prisme horizontal droit et tronqué (fig. 53). Si la formation a lieu lentement, on observe ce qui suit : les plus petits cristaux, qui ont pris naissance sur le bord de la goutte, offrent la forme de pilons tronqués des deux côtés ; ils convergent vers le centre de la goutte, de telle sorte que l'extrémité amincie est l'extrémité centrale, tandis que l'extrémité périphérique est tournée

vers le bord de la goutte. L'extrémité centrale, la plus mince, est limitée par un angle obtus, avec côtés d'abord sphériques, et la périphérique par un segment de cercle complet. Peu à peu le cristal devient plus épais; du segment de cercle périphérique se détache un angle avec côtés sphériques; l'extrémité la plus épaisse du pilon s'allonge; elle devient plus étroite, et les côtés de l'angle terminal obtus central, puis ceux de l'angle périphérique deviennent de plus en plus droits ; enfin les deux extrémités du cristal paraissent rétrécies et le milieu renflé ; les angles obtus deviennent droits, et la formation du cristal est achevée. Les cristaux microscopiques *ventrus*, en *forme de tonneau* ou même de *massue*, sont surtout caractéristiques pour le lactate de zinc.



Fig. 53. — Lactate de zinc.

Le lactate de zinc est soluble dans l'eau bouillante, mais insoluble dans l'alcool. Une partie du sel exige, pour se dissoudre, six parties d'eau bouillante et cinquante-huit parties d'eau froide.

3. *Lactate de cuivre* : $C^6H^5CuO^6+2HO$ (=12,97 p. 100 d'eau). On l'obtient en faisant bouillir du carbonate de cuivre avec de l'acide lactique, ou en traitant du sulfate de cuivre par le lactate de baryte. Ce sont de grands cristaux prismatiques tabulaires, bleus ou verts, qui appartiennent au système du prisme oblique à base rectangle. (*Funke*, Atlas, pl. I, fig. 6.) Ce sel perd son eau de cristallisation en présence de l'acide sulfurique, mais il ne se décompose qu'à 200°; il est soluble dans l'eau froide et dans l'eau bouillante, assez difficilement soluble dans l'alcool.

4. Le *lactate d'argent* : $C^6H^5AgO^6+2HO$, se forme lorsqu'on fait bouillir de l'acide lactique avec du carbonate d'argent; il cristallise en petites aiguilles soyeuses groupées en mamelons, qui noircissent rapidement à la lumière. Le lactate d'argent est presque insoluble dans l'alcool froid, très-facilement soluble dans l'alcool bouillant. La solution alcoolique ainsi que la solution aqueuse, bouillies pendant longtemps, prennent une couleur bleue, et il se sépare peu à peu des flocons bruns. Lorsqu'on mélange la solution alcoolique refroidie avec de l'éther, le même phénomène se produit, mais avec plus de netteté. Le sel se décompose à 100°.

B. — *Acide paralactique ou sarkolactique.*

État naturel : L'acide paralactique ou sarkolactique a été trouvé avec certitude dans le liquide musculaire et dans celui des cellules fibreuses contractiles, en outre dans la bile et dans l'urine de l'homme et des animaux après empoisonnement par le phosphore.

Par ses caractères généraux l'acide paralactique ressemble à l'acide lactique de fermentation; il offre avec ce dernier les différences suivantes :

1° Oxydé par le *chromate acide de potasse* et l'*acide sulfurique*, il donne de l'*acide malonique*.

2° Les sels se distinguent de ceux de l'acide lactique de fermentation par leur teneur en eau de cristallisation, leur forme cristalline et leur solubilité.

Le *paralactate de chaux*, $C^6H^5CaO^6 + 4HO$, ne contient que 2 équiv. d'eau de cristallisation = 24,85 p. 100, et il est plus difficilement soluble dans l'eau que le sel correspondant de l'acide lactique de fermentation. Il exige pour se dissoudre 12,4 parties d'eau froide.

Le *paralactate de zinc*, $C^6H^5ZnO^6 + 2HO$, ne renferme que 4 équiv. d'eau de cristallisation = 12,90 p. 100, et il est beaucoup plus soluble dans l'eau et l'alcool que le sel de zinc de l'acide lactique de fermentation. 1 partie exige pour se dissoudre 6 parties d'eau et 2,2 parties d'alcool.

Le *paralactate de cuivre* $C^6H^5CuO^6 + 3HO$ contient 1 équiv. d'eau de cristallisation = 18,28 p. 100 de plus que le sel correspondant de l'acide lactique de fermentation ; il ne cristallise jamais qu'en petits mamelons durs, bleu clair; il se décompose dès la température de 140° en donnant lieu à un dépôt de protoxyde de cuivre et il est plus facilement soluble dans l'eau et l'alcool que le sel de cuivre de l'acide lactique de fermentation.

Recherche. — En présence de la grande diffusion de l'acide lactique et de son importance dans le règne animal, une réaction qui permît de reconnaître ce corps aussi sûrement et aussi rapidement que celles que nous possédons pour la détermination d'autres combinaisons, serait extrêmement précieuse; mais jusqu'à présent une pareille réaction nous fait complétement défaut, et lorsqu'il s'agit de déterminer d'une manière positive la présence de l'acide lactique, non-seulement nous sommes obligés de le préparer à l'état pur, mais encore d'étudier ses sels, parce que l'acide pur ne conserve pas sous cette forme pendant un temps assez long ses propriétés caractéristiques pour rendre impossible sa confusion avec d'autres acides. La préparation des lactates les plus importants, leur examen microscopique, ou leur analyse élémentaire, ou bien encore la détermination de leur poids équivalent et de leur eau de cristallisation, lorsqu'on ne dispose pas d'une quantité suffisante de matière, permettent seuls de se prononcer avec certitude sur la présence ou l'absence de l'acide lactique et de décider d'une manière positive si l'on a affaire à de l'acide lactique ordinaire ou à de l'acide paralactique. Lorsque, comme c'est le cas ordinaire, la matière dont on dispose n'est pas suffisante pour préparer plusieurs sels, et lorsqu'on a à rechercher de petites quantités d'acide lactique, on choisit le *lactate de zinc*, qui cristallise facilement, offre une forme cristalline caractéristique bien étudiée et dont la préparation réussit parfaitement sous le microscope.

Si l'on doit rechercher l'acide lactique dans l'*urine*, on évapore celle-ci au bain-marie, et l'on traite le résidu par une solution alcoolique d'acide

oxalique; l'oxalate de chaux, l'oxalate de potasse, l'oxalate de soude et l'oxalate d'urée restent non dissous, tandis que l'acide chlorhydrique, l'acide phosphorique et l'*acide lactique* se trouvent dans la dissolution. On fait digérer cette dissolution avec un excès d'oxyde de plomb, on filtre la solution alcoolique pour séparer le lactate de plomb du chlorure de plomb, du phosphate de plomb et de l'oxyde de plomb en excès, et dans le liquide filtré on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré, jusqu'à ce que tout le plomb soit précipité sous forme de sulfure. Le liquide séparé par filtration du sulfure de plomb : l'*acide lactique libre* est bouilli avec de l'oxyde de zinc, filtré et abandonné à cristallisation. Si l'on dispose d'une quantité suffisante de matière, la combinaison de zinc est étudiée comme il a été dit précédemment, et surtout soumise à l'analyse *microscopique*. On la reconnaîtra facilement à ses cristallisations en forme de tonneau ou de massue mentionnées plus haut et que l'on observera principalement sur les cristaux en voie de formation.

L'acide lactique peut être extrait de la *chair* de la manière suivante : on épuise cette substance avec de l'eau froide après l'avoir finement hachée, on fait bouillir rapidement l'extrait aqueux pour coaguler les matières albuminoïdes, on filtre, on précipite le liquide filtré avec de l'eau de baryte, on élimine la baryte en excès au moyen d'un courant d'acide carbonique, on filtre de nouveau, on évapore à consistance sirupeuse et l'on agite le résidu avec soin avec de l'éther et un peu d'acide sulfurique. On décante la couche d'éther et l'on agite de nouveau avec ce liquide, jusqu'à ce qu'il ne se dissolve plus rien. Les extraits éthérés sont évaporés au bain-marie, et l'acide lactique reste sous forme d'un liquide sirupeux. Pour préparer le sel de chaux on dissout ce dernier dans l'eau, on fait bouillir avec un lait de chaux, on filtre et l'on abandonne le liquide filtré à une température modérée. Le lactate de chaux se sépare peu à peu, et on le purifie par traitement avec le noir animal et recristallisation dans l'alcool.

Lorsqu'il s'agit de découvrir de petites quantités d'acide lactique dans le *sang*, les *liquides glandulaires*, etc., on évapore le liquide obtenu comme il a été dit précédemment ; après l'avoir précipité par l'eau de baryte, on distille le résidu avec de l'acide sulfurique pour éliminer les acides gras volatils, et l'on abandonne plusieurs jours à lui-même le résidu de la distillation, après l'avoir mélangé avec plusieurs fois son volume d'alcool concentré. On élimine les sulfates alcalins qui se séparent, et l'on évapore le liquide alcoolique après addition de lait de chaux. On traite par l'eau bouillante, on filtre chaud, pour séparer la chaux en excès et le sulfate de chaux, on fait passer un courant d'acide carbonique dans le liquide filtré, on filtre afin d'éliminer le carbonate de chaux précipité, on évapore à sec au bain-marie, on chauffe le résidu avec de l'alcool concentré, on décante la solution alcoolique pour la séparer de la masse résineuse qui s'est formée, et on laisse reposer afin que le lactate de chaux se dépose. Si au bout de plusieurs jours il ne se sépare pas de cristaux, on mélange le liquide à plusieurs reprises dans des vases que l'on peut fermer avec de petites quantités d'éther. Même

s'il n'y a que de très-faibles quantités d'acide lactique, il se sépare maintenant des cristaux de lactate de chaux, qu'il est facile de reconnaître à leur forme microscopique et à leurs propriétés. Cette méthode indiquée par *Schérer* est aussi sûre que sensible.

Si l'on dispose d'une quantité suffisante de matière, on prépare, outre le sel de chaux, le sel de zinc et le sel de cuivre, et l'on pourra même, pour plus de certitude, préparer aussi le sel d'argent avec une portion de la matière, dissoudre ce dernier sel dans l'eau et le faire bouillir pendant longtemps ; si l'acide lactique est présent, la dissolution prendra une couleur *bleue* ; la même chose se produira si l'on mélange *une solution alcoolique* refroidie du sel d'argent avec de l'*éther*.

Lorsqu'il s'agit de décider si l'on a affaire à de l'acide lactique ordinaire ou à de l'acide paralactique, il faut préparer le sel de chaux et le sel de zinc et déterminer leur teneur en eau de cristallisation, ainsi que leur solubilité.

§ 87.

ACIDE SUCCINIQUE.

Composition centésimale : carbone 40.68, hydrogène 5.08, oxygène 54.24.
Formule : $C^8H^6O^8$.

État naturel : On le trouve dans l'urine de l'homme, du chien et du lapin, dans la salive et la sueur après ingestion d'acide benzoïque, dans les liquides parenchymateux de la rate, du corps thyroïde et du thymus, dans le contenu des vésicules des échinocoques hépatiques, dans le liquide de l'hydrocèle.

L'acide succinique pur en solution aqueuse cristallise en prismes rhombiques et en tables rhomboédriques d'un blanc brillant, qui appartiennent au système du prisme oblique à base rectangle ; les angles aigus du prisme sont quelquefois tronqués, et les cristaux se montrent alors sous forme de tables hexagonales irrégulières (*fig.* 54 ; voyez aussi *Funke*, Atlas, pl. II. *fig.* 5). Il se produit aussi parfois des cristaux lâchement unis et imparfaitement formés.

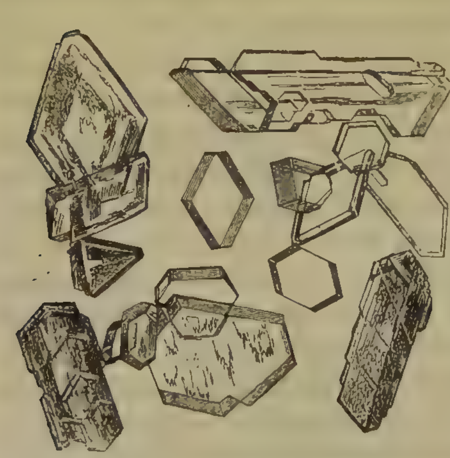


Fig. 54. — Acide succinique.

L'acide succinique est inodore ; il se dissout assez facilement dans l'eau, difficilement dans l'alcool froid, mais facilement dans l'alcool bouillant, moins facilement dans l'éther. Il possède une saveur particulière faiblement acide.

Il fond à 175 ou 180°; si on le chauffe rapidement à une plus haute tem-

pérature, il sublime sans se décomposer ; et s'il est pur, il ne laisse pas de résidu. Ses vapeurs irritent le pharynx.

L'acide succinique est un des acides organiques les plus stables ; il résiste même à l'action du chlore et de l'acide azotique.

Cependant, si on le chauffe avec un excès d'hydrate de potasse, il donne naissance à de l'acide oxalique et à un dégagement de gaz combustibles.

Les succinates, à l'exception du succinate d'ammoniaque, se décomposent au rouge ; les succinates à base alcaline ou alcalino-terreuse se transforment alors en carbonates. La plupart des succinates sont solubles dans l'eau, mais les combinaisons que forme l'acide succinique avec les oxydes métalliques, qui sont des bases faibles, sont difficilement solubles ou insolubles.

1. Le *perchlorure de fer* produit dans une dissolution d'acide succinique un précipité rouge pâle brunâtre de *succinate de peroxyde de fer*. Pour que la précipitation soit complète, il faut que l'acide libre soit neutralisé avec de l'ammoniaque. Le succinate de peroxyde de fer se dissout facilement dans les acides ; l'ammoniaque le décompose en séparant de l'hydrate de peroxyde de fer et en laissant l'acide succinique dissous sous forme de succinate d'ammoniaque.

2. L'*acétate neutre de plomb* donne avec l'acide succinique un précipité blanc de *succinate neutre de plomb* soluble dans un excès d'acide succinique, dans la dissolution d'acétate de plomb et dans l'acide acétique.

Les sels de mercure et d'argent précipitent aussi de l'acide succinique.

3. Si, à de l'acide succinique libre ou combiné, on ajoute un mélange d'*alcool*, d'*ammoniaque* et de *chlorure de baryum*, on obtient un précipité blanc de *succinate de baryte*.

Les succinates alcalins sont insolubles dans l'alcool.

Recherche. — La recherche de l'acide succinique est basée sur sa préparation, la détermination de sa forme cristalline et la manière dont il se comporte sous l'influence de la chaleur et en présence du perchlorure de fer. L'acide succinique pourrait être confondu avec l'acide benzoïque et l'acide hippurique. Il se distingue du premier par la coloration du précipité produit par le perchlorure de fer, par sa plus grande solubilité dans l'eau, par la forme des cristaux que l'on obtient par sublimation, en outre parce qu'il donne un précipité avec l'alcool, l'ammoniaque et le chlorure de baryum, et enfin parce que l'acide succinique ne fond qu'à 180°, tandis que l'acide benzoïque entre en fusion dès la température de 120°. L'acide benzoïque se distingue de l'acide hippurique par l'insolubilité des succinates alcalins dans l'alcool, par la manière dont il se comporte sous l'influence de la chaleur et parce qu'il ne renferme pas d'azote.

Heintz a extrait de l'acide succinique du *liquide des échinocoques* en procédant de la manière suivante : Il a évaporé le liquide à consistance sirupeuse, il a ensuite mélangé le résidu avec de l'acide chlorhydrique, et l'a agité avec de l'éther. La solution éthérée, décantée et évaporée, laissa l'acide succinique sous forme cristalline.

Pour rechercher l'acide succinique dans les *liquides glandulaires* on com-

mence par éliminer des extraits les corps albuminoïdes par ébullition, les sulfates et les phosphates par l'eau de baryte, et, après avoir séparé l'excès de baryte par l'acide carbonique, on sépare les acides gras volatils par distillation avec un peu d'acide sulfurique ; cela fait, on agite à plusieurs reprises les extraits avec de petites quantités d'éther, tant que ce liquide dissout encore quelque chose. Évaporés à une douce chaleur, les extraits éthérés laissent déposer l'acide succinique impur sous forme de cristaux brillants, que l'on purifie par recristallisation dans l'eau.

Pour extraire l'acide succinique de l'*urine*, on mélange celle-ci avec de l'eau de baryte tant qu'il se produit un précipité, on filtre pour séparer ce dernier, on précipite le liquide filtré avec de l'acide sulfurique, afin d'éliminer l'excès de baryte, et on filtre de nouveau; on neutralise alors le liquide encore fortement alcalin (si c'est de l'urine de chien) avec de l'acide chlorhydrique, on ajoute un peu de carbonate de soude, et l'on évapore au bain-marie jusqu'à ce que l'urée commence à cristalliser ; on filtre pour séparer les urates déposés, et l'on mélange le liquide filtré avec de l'alcool absolu jusqu'à ce qu'on ait rétabli le volume primitif de l'urine. Du succinate de soude se précipite alors avec d'autres substances (chlorures, urates, pigment, créatine, etc.). On sépare le précipité par filtration, on l'exprime bien, on dissout dans l'eau et l'on évapore à cristallisation; et l'on a soin de séparer par filtration l'urate de soude qui a pu se précipiter. Si l'on fait cristalliser une goutte de solution sur le porte-objet du microscope, le succinate de soude se sépare en lamelles ayant la forme de lancettes, généralement striées longitudinalement, ou un peu épaissies dans le milieu, quelquefois réunies en pinceaux ou en masses globuleuses rayonnées. Les cristaux présentent fréquemment des sillons ou des fissures suivant leur longueur. Pour extraire l'acide du sel de soude, on traite ce dernier par l'acide sulfurique et l'alcool absolu, qui dissout l'acide devenu libre. Après l'évaporation de la solution, l'acide se sépare sous les formes qui lui sont caractéristiques. (***Meissner et Kock.***)

§ 88.

ACIDE OXALIQUE.

Composition centésimale : carbone 26.66, hydrogène 2.22, oxygène 71.12.
Formule : $C^4H^2O^8$.

État naturel : On ne le trouve dans l'organisme animal que sous forme d'*oxalate de chaux :* dans l'urine, où il se rencontre surtout abondamment après l'ingestion d'aliments végétaux, d'oseille, de vins mousseux, à la suite de l'usage interne des bicarbonates alcalins ; il existe également dans les sédiments urinaires, dans les calculs vésicaux et rénaux (calculs muraux), dans les excréments, après ingestion d'aliments renfermant de l'acide oxalique, dans les concrétions intestinales, dans les excréments des chenilles et dans les voies biliaires de ces animaux, dans la glande thyroïde, dans le

mucus de la vésicule biliaire, dans la muqueuse de l'utérus pendant la grossesse, dans le sang des animaux narcotisés par l'alcool (?).

L'acide oxalique cristallise en prismes quadrilatères obliques terminés par des surfaces unies ou des sommets dièdres; ces cristaux sont incolores et transparents. L'acide oxalique est inodore, il a une saveur et une réaction fortement acides et il s'effleurit à l'air. Si on le chauffe avec précaution à 150 ou 160°, il sublime sans se décomposer en cristaux aiguillés, mais à 170° il se décompose. Il est soluble dans l'eau et l'alcool.

Les oxalates se décomposent tous au rouge, l'acide se dédoublant en oxyde de carbone et acide carbonique. Les oxalates à base alcaline ou alcalino-terreuse se changent dans ce cas, *sans dépôt de charbon* (s'ils sont purs) en carbonates; les oxalates métalliques donnent le métal pur ou l'oxyde. Les oxalates alcalins sont solubles dans l'eau, tous les oxalates sont insolubles dans l'alcool.

1. Le *chlorure de baryum* donne dans les solutions neutres des oxalates un précipité blanc d'*oxalate de baryte* soluble dans l'acide azotique et l'acide chlorhydrique.

2. L'*azotate d'argent* produit dans les solutions neutres des oxalales un précipité blanc d'*oxalate d'argent* soluble dans l'acide azotique et dans l'ammoniaque.

3. L'*eau de chaux* et tous les *sels de chaux solubles*, par conséquent les *solutions de sulfate de chaux*, donnent dans les dissolutions de l'acide oxalique libre et combiné des précipités blancs, pulvérulents d'*oxalate de chaux*, qui sont facilement solubles dans l'acide chlorhydrique et dans l'acide azotique, mais insolubles dans l'acide acétique. L'oxalate de chaux est très-soluble dans le phosphate acide de soude. Lorsqu'on ajoute goutte à goutte à cette dissolution une lessive de soude étendue, l'oxalate de chaux se sépare au bout de quelque temps en très-beaux cristaux réguliers. Il est pour ainsi dire insoluble dans l'eau ainsi que dans les alcalis. L'ammoniaque le précipite de sa solution chlorhydrique. La présence de l'ammoniaque favorise la précipitation de l'acide oxalique par les sels de chaux.

4. Si l'on fait bouillir une *solution d'or* avec de l'acide oxalique, il se dégage de l'acide carbonique, et de l'or finement divisé se précipite sous forme d'une poudre noire.

5. Lorsqu'on chauffe de l'acide oxalique ou un oxalate sec avec un excès d'acide sulfurique concentré, l'acide oxalique se dédouble en acide carbonique et oxyde de carbone ($C^4H^2O^8 + C^2O^2 + C^2O^4 + 2HO$), et ces gaz se dégagent avec effervescence. Si l'expérience n'est pas faite sur une trop petite échelle, l'oxyde de carbone peut être enflammé.

6. Si l'on mélange de l'acide oxalique, ou un oxalate, avec un peu de *peroxyde de manganèse*, finement pulvérisé (il doit être exempt de carbonates), si l'on ajoute un peu d'eau et une couple de gouttes d'acide sulfurique, il se produit une vive effervescence causée par un dégagement d'acide carbonique ($2MnO^2 + C^4H^2O^8 = 2C^2O^4 + 2MnO + 2HO$).

7. Lorsqu'on fait bouillir de l'oxalate de chaux ou un autre oxalate inso-

luble avec une solution concentrée de *carbonate de soude*, et que l'on filtre, on trouve dans le liquide filtré l'acide oxalique combiné avec la soude, et, dans le précipité, la base sous forme de carbonate ou d'oxyde.

Comme, ainsi qu'on l'a déjà dit, l'acide oxalique se trouve tout formé dans le règne animal sous forme d'oxalate de chaux, ce dernier sel acquiert, pour l'analyse zoochimique, une importance particulière.

Oxalate de chaux. — L'oxalate de chaux, préparé artificiellement, tel qu'on l'obtient en mélangeant un oxalate soluble avec un sel de chaux, se présente au microscope sous forme de masses tuberculeuses complétement amorphes; cependant, dans les sédiments urinaires, et dans les produits animaux où on a l'habitude de le rencontrer, il offre des formes si caractéristiques que ses cristaux seuls suffisent pour le faire reconnaître avec facilité.



Fig. 55. — Oxalate de chaux. (Sédiment d'une urine d'un malade atteint de typhus; outre les cristaux d'oxalate de chaux, on voit des corpuscules de mucus, des spermatozoïdes, un coagulum muqueux et des corpuscules de ferment urinaire.)

Il se présente sous forme de jolis petits octaèdres carrés à arêtes vives, brillants, parfaitement transparents, réfractant fortement la lumière et offrant de l'analogie avec des enveloppes de lettre (fig. 55). Ces cristaux sont insolubles dans l'eau froide et dans l'eau chaude, dans l'urine chauffée, dans l'acide acétique et dans l'ammoniaque; mais ils se dissolvent dans les acides minéraux forts. Chauffés au rouge, ils se transforment, sans noircir, en *carbonate de chaux*.

Recherche. — L'*oxalate de chaux* se découvre le plus souvent à l'aide du microscope, parce que c'est dans les sédiments urinaires, où il est associé à d'autres principes, qu'on le rencontre le plus fréquemment. Mais sa forme est si caractéristique, et la manière dont se comportent les cristaux vus au microscope, en présence des dissolvants, est si facile à contrôler, que c'est à peine s'il est besoin de soumettre les cristaux à une étude plus approfondie.

Si l'on doit rechercher dans l'urine l'oxalate de chaux maintenu en solution par du phosphate acide de soude, on évapore le liquide à sec au bain-marie, on épuise le résidu par l'alcool étendu, et l'on agite l'extrait alcoolique avec de l'éther. Il ne tarde pas alors à se former dans le liquide un dépôt qui se compose de beaux cristaux d'oxalate de chaux (*Lehmann*).

On réussit quelquefois à séparer l'oxalate de chaux d'une urine très-acide, en neutralisant celle-ci avec quelques gouttes d'ammoniaque, et en laissant reposer l'urine quelque temps dans un verre conique (verre à champagne). Après avoir décanté le liquide surnageant les cristaux déposés, on examine ceux-ci au microscope.

L'oxalate de chaux pourrait être confondu avec certaines formes du sel marin, mais cette confusion peut être facilement évitée, parce que le chlo-

rure de sodium se dissout dans l'eau, tandis que l'oxalate de chaux est insoluble dans ce liquide. Les cristaux d'oxalate de chaux ont quelquefois de l'analogie, bien qu'à un très-faible degré, avec les cristaux de *phosphate ammoniaco-magnésien* (voyez ce sel). Mais ces derniers se dissolvent facilement dans l'acide acétique, tandis que l'oxalate de chaux y est insoluble. On indiquera plus loin (Analyse des concrétions) comment on découvre l'oxalate de chaux dans les calculs vésicaux.

Résumé et remarques. — Les quatre acides que l'on vient de décrire ne peuvent pas être confondus entre eux. L'*acide benzoïque* est suffisamment caractérisé par sa forme cristalline, par la manière dont il se comporte en présence des dissolvants, et par la propriété qu'il possède de pouvoir être sublimé; on a indiqué précédemment comment il peut être distingué et séparé de l'acide hippurique et de l'acide succinique. L'*acide lactique* ne peut être reconnu que par ses sels; le sel de zinc est le plus convenable pour reconnaître l'acide lactique, parce qu'il est facilement cristallisable, et qu'il offre une forme cristalline caractéristique. On reconnaît l'*acide oxalique* à la manière dont il se comporte en présence de l'acide sulfurique concentré, de la solution d'or et des sels de chaux solubles. Mais, dans l'analyse zoochimique, il ne s'offre à l'observation qu'à l'état d'*oxalate de chaux*, dont la forme cristalline est plus caractéristique que celle d'aucune autre combinaison cristallisée.

Appendice.

§ 89.

Dans l'urine de la vache, ainsi que dans l'urine du cheval, et, à l'état de trace, dans l'urine humaine, *Städeler* a trouvé de l'*acide phénique* (acide carbolique, phénol) et quelques autres substances à caractère acide plus ou moins prononcé auxquelles on a donné les noms d'*acide damalurique*, d'*acide taurylique* et d'*acide damolique*. Bien que des recherches récentes aient rendu douteuse la préexistence réelle de ces substances dans l'urine, et malgré qu'il soit très-probable que l'acide phénique n'existe pas dans ce liquide, et qu'il ne prend naissance que par décomposition d'un élément de l'urine encore inconnu, lorsqu'on traite celle-ci par des acides minéraux, ces corps ne peuvent pas être passés sous silence.

§ 90.

ACIDE PHÉNIQUE (ACIDE CARBOLIQUE, PHÉNOL).

Composition centésimale : carbone 76.93, hydrogène 6.40, oxygène 16.67.
Formule : $C^{12}H^6O^2$.

C'est un liquide incolore, huileux, réfractant fortement la lumière, d'une odeur pénétrante, désagréable, qui bout à 185° et se solidifie à une basse

température. Il est plus lourd que l'eau, peu soluble dans ce liquide, soluble en toutes proportions dans l'alcool et dans l'éther. Il a une saveur brûlante, une action caustique et antiseptique.

1. Le *perchlorure de fer* produit, dans les solutions de l'acide phénique, une coloration violet foncé intense, qui passe bientôt au brun sale.

2. Si l'on humecte un copeau de sapin avec une solution aqueuse d'acide phénique, si on le plonge ensuite dans de l'acide chlorhydrique pas trop concentré, et si on l'expose immédiatement à la lumière solaire directe, il prend aussitôt une coloration bleu foncé.

3. L'*azotate d'argent* est réduit par l'acide phénique avec formation d'un dépôt d'argent; le *bioxyde de mercure* est également réduit.

4. Si l'on introduit du *potassium* dans de l'acide phénique chauffé à une douce température, il se dissout en donnant lieu à un dégagement d'hydrogène, et, par le refroidissement, le tout se prend en une bouillie cristalline de *phénate de potassium.*

5. L'*acide azotique concentré* transforme l'acide phénique, après une longue ébullition, en *trinitrophénol* (acide picrique).

D'après *Städeler*, on peut extraire l'acide phénique de l'urine de la vache, en procédant comme il suit : on mélange le liquide avec de l'hydrate de potasse, on fait bouillir, on filtre, on évapore au huitième, on sépare l'acide hippurique par l'acide chlorhydrique, on soumet l'eau mère à la distillation, et l'on rectifie plusieurs fois le produit distillé. Le produit de la rectification est ensuite distillé avec de l'hydrate de potasse; ce résidu, saturé en partie avec de l'acide sulfurique, est distillé de nouveau; le produit de la distillation est rectifié avec du sel marin et saturé avec du carbonate de soude; la couche huileuse qui se sépare est absorbée avec de l'éther, celui-ci est évaporé, et l'huile est purifiée par distillation répétée du résidu avec de la potasse; le résidu contenu dans la cornue est décomposé avec du bicarbonate de potasse, et on finit par obtenir par distillation fractionnée un acide phénique assez pur.

§ 91.

ACIDE TAURYLIQUE. ACIDE DAMALURIQUE. ACIDE DAMOLIQUE.

Acide taurylique (crésylol?), $C^{14}H^8O^2$. — C'est un liquide huileux, offrant beaucoup d'analogie avec l'acide phénique; il a une odeur désagréable et un point d'ébullition plus élevé que celui du phénol; l'acide sulfurique concentré le solidifie en une masse cristalline : il n'est pas décomposé par le carbonate de soude. Ses autres propriétés ressemblent à celles de l'acide phénique. *Städeler* l'a extrait de la portion du produit acide de la distillation de l'urine de la vache non décomposable par le carbonate de soude.

Acide damalurique, $C^{14}H^{12}O^4$. — C'est un liquide huileux d'une odeur analogue à celle de l'acide valérianique; il est plus lourd que l'eau; il s'y dissout, quoique assez difficilement, en donnant un liquide fortement acide,

il se combine aux bases, avec lesquelles il fournit des sels bien caractérisés. Le *sel de baryte* cristallise en prismes souvent réunis en faisceaux, et qui se dissolvent dans l'eau en donnant un liquide à réaction alcaline. Chauffé, le sel ne fond pas, et si l'on élève sa température au rouge, il laisse du carbonate de baryte avec la forme du sel primitif (50, 44 p. 100 de carbonate de baryte=31,59 de baryum). Le *sel d'argent* forme une poudre légère, inaltérable à la lumière; chauffé au rouge, il fournit 45,94 p. 100 d'argent métallique. La dissolution de l'acide donne aussi, avec l'*acétate basique de plomb*, un précipité blanc qui se présente au microscope sous forme de petits prismes réunis en boules.

Acide damolique. — Cet acide, encore peu connu, est également un liquide huileux, plus lourd que l'eau, où il est peu soluble, et il donne un sel de baryte cristallisable, qui, au rouge, laisse 55,4 p. 100 de carbonate de baryte=24,62 de baryum. *Städeler* a trouvé les deux derniers acides dans l'urine de la vache, et il les a extraits du produit acide de la distillation de l'urine neutralisé avec du carbonate de soude, après avoir séparé par agitation, avec de l'éther, les substances non combinées avec la soude (acides phénique et taurylique). La solution aqueuse des sels de soude, formée des acides ne décomposant pas le carbonate de soude, fut évaporée et distillée avec de l'acide sulfurique. Le produit acide de la distillation, neutralisé par le carbonate de baryte, donne, indépendamment d'autres sels de baryte, du damalate de baryte et du damalurate de baryte, dont le premier cristallise avant le dernier.

II. — **Acides azotés.**

§ 92.

ACIDE URIQUE.

Composition centésimale : carbone 35.72, hydrogène 2.38, azote 33.33, oxygène 28.57.
Formule : $C^{10}H^4Az^4O^6$.

État naturel : On le trouve dans l'urine de l'homme et des carnivores, ainsi que dans celle des herbivores, mais en moindre quantité, dans l'urine des veaux encore à la mamelle, dans l'urine des oiseaux et les excréments des serpents, des tortues, des iguanes, des papillons, d'un grand nombre de coléoptères et de chenilles, ainsi que de quelques espèces d'hélix; il se rencontre aussi dans le sang, dans le liquide de plusieurs glandes, le liquide musculaire (du muscle du cœur), dans le cerveau ; dans les calculs et les sédiments urinaires, les tophus arthritiques et dans les concrétions de quelques cavités articulaires. On l'aurait aussi trouvé dans les muscles d'un *Alligator sclerops*.

L'acide urique pur est une poudre blanche, légère, composée de petits cristaux qui, examinés au microscope, offrent tantôt la forme de tables rhombiques, tantôt celle de plaques hexagonales, tantôt enfin celle de pris-

mes à quatre côtés et à angles droits (voyez plus loin). Il est insipide et inodore, très peu soluble dans l'eau (1 partie exige pour se dissoudre de 14,000 à 15,000 parties d'eau froide et 1,800 à 1,900 parties d'eau bouillante), et il est à peine plus soluble dans l'acide chlorhydrique, complétement insoluble dans l'éther et dans l'alcool. L'acide urique est assez facilement dissous sans décomposition par l'acide sulfurique concentré, mais l'eau le précipite de cette dissolution. Il est assez facilement soluble dans les carbonates, les borates, les phosphates, les lactates et les acétates alcalins. L'acide urique humide, de même que sa solution bouillante, rougissent le papier de tournesol.

Soumis à la distillation sèche, l'acide urique donne de l'*urée* et de l'*acide cyanurique*, qui subliment, de l'*acide cyanhydrique*, un peu de *carbonate d'ammoniaque*, des produits huileux et un charbon azoté.

Si l'on délaye l'acide urique avec de l'eau de manière à former une bouillie, si l'on chauffe le tout presque à l'ébullition et si l'on ajoute peu à peu du *peroxyde de plomb*, jusqu'à ce que la couleur de ce dernier ne disparaisse plus, il se forme de l'*allantoïne*, de l'*urée*, de l'*acide oxalique* et de l'*acide carbonique*. L'acide carbonique se dégage avec effervescence, l'acide oxalique se combine avec l'oxyde de plomb, l'urée et l'allantoïne se dissolvent et peuvent être séparées par cristallisation.

Si l'on traite par l'*ozone* de l'acide urique suspendu dans l'eau, il donne de l'*allantoïne*, de l'*urée* et de l'*acide carbonique*; en présence d'un *alcali*, il se forme, outre l'*urée*, de l'*acide oxalique*, de l'*acide carbonique* et de l'*ammoniaque*.

Avec l'*amalgame de sodium* (hydrogène à l'état naissant), l'acide urique se transforme en *xanthine* et en *sarkine*.

La solution d'indigo est décolorée par les dissolutions alcalines d'acide urique.

En présence de l'eau, l'acide urique est oxydé par l'*iode*; c'est probablement pour cette raison que l'urine décolore l'*iodure d'amidon*.

Les réactions suivantes sont surtout convenables pour reconnaître rapidement l'acide urique.

1. L'acide urique se dissout dans l'*acide azotique* modérément concentré, en se décomposant avec une couleur jaune; il se dégage de l'azote et de l'acide carbonique, et le liquide se solidifie en une bouillie cristalline d'alloxane et d'urée. Si l'on évapore presque à sec la solution azotique, il reste un résidu rougeâtre qui, humecté avec une trace d'ammoniaque, prend une coloration *rouge pourpre* magnifique. Si l'on humecte la masse rouge (murexide, *purpurate d'ammoniaque*) avec un peu de potasse caustique, elle se colore en un beau *bleu pourpre*. Si, au lieu de traiter le résidu par l'ammoniaque, on y ajoute immédiatement une lessive de *soude* ou de *potasse*, on obtient une solution *violet pourpre* magnifique; mais la chaleur fait disparaître cette coloration. Ces réactions se produisent même si l'on n'a affaire qu'à de très-faibles traces d'acide urique.

2. Si l'on dissout un peu d'acide urique dans une quantité aussi faible

que possible d'un *carbonate* alcalin, et si l'on humecte avec cette dissolution du papier à filtrer blanc, sur lequel on a préalablement déposé une solution d'azotate d'argent, il se produit immédiatement sur le papier une tache brun foncé, due à la réduction de l'oxyde d'argent (cette réaction est très-sensible).

3. Si l'on mélange une solution d'acide urique dans la *potasse* ou la *soude* avec une dissolution de *sulfate de cuivre*, on obtient un précipité blanc d'*urate de protoxyde de cuivre;* si l'on chauffe, il se sépare du protoxyde de cuivre rouge.

Combinaisons de l'acide urique. — L'acide urique a une grande tendance à former des sels. En général, les urates ne sont pas facilement solubles; les sels alcalins (le sel de lithine est le plus facilement soluble) et les sels alcalino-terreux solubles dans l'eau bouillante se séparent tous de la dissolution par le refroidissement. Si à la solution d'un urate on ajoute de l'*acide chlorhydrique*, de l'*acide azotique* ou même de l'*acide acétique*, l'acide urique se sépare à l'état cristallin. Avec des solutions concentrées, la séparation a lieu immédiatement; lorsque les liqueurs sont très-étendues, elle ne se produit souvent qu'au bout de 24 ou 48 heures. Plus la séparation est lente plus les cristaux déposés sont volumineux. Au rouge, les urates alcalins et alcalino-terreux se transforment en carbonates. Il n'est pas rare de rencontrer dans des calculs et dans des sédiments urinaires un mélange de plusieurs urates ou un mélange d'urates et d'acide urique libre. Parmi les urates que l'on rencontre dans les sédiments et les concrétions, les plus importants sont les suivants :

1. L'*urate acide de soude* se trouve ordinairement mélangé avec de l'acide urique et de l'urate d'ammoniaque, dans les sédiments urinaires ainsi que dans les tophus arthritiques (fig. 58). Au microscope, il se présente sous forme de globules qui sont armés de petits prismes ténus, dressés comme des piquants (fig. 56, 57 et 58), ou sous forme d'une poudre amorphe (fig. 56, en bas). Au bout de quelque temps, notamment dans les solutions étendues, les amas de globules se transforment en prismes hexagonaux courts ou en tables épaisses, dont deux angles opposés mesurent 74° 50, et les quatre autres 142° 35. Il est difficilement soluble dans l'eau; lorsqu'on ajoute de l'acide chlorhydrique, il se décompose avec séparation d'acide urique. Avec de la potasse il ne dégage pas d ammoniaque, et lorsqu'on le chauffe et calcine il laisse un résidu blanc fondu qui, humecté avec de l'eau, bleuit le papier de tournesol rouge et fait effervescence avec les acides (carbonate de soude); chauffé au chalumeau sur le fil de platine, le résidu donne la réaction de la soude.

2. L'*urate acide d'ammoniaque* est, bien qu'en faible proportion, un élément des sédiments uriques, de ceux notamment qui se produisent si fréquemment dans les urines fébriles; il est ordinairement mélangé avec d'autres urates ou de l'acide urique libre. Au microscope, ces sédiments se présentent habituellement sous forme d'une poudre foncée, grenue, complétement amorphe, ou de globules armés de piquants (fig. 59). Humectés

sous le microscope avec de l'acide chlorhydrique, ils se dissolvent peu à peu, et au bout de quelque temps, souvent au bout de quelques minutes seulement, il se sépare de petits cristaux rhombiques d'acide urique. Ces sédiments se dissolvent dans l'eau bouillante, mais ils se

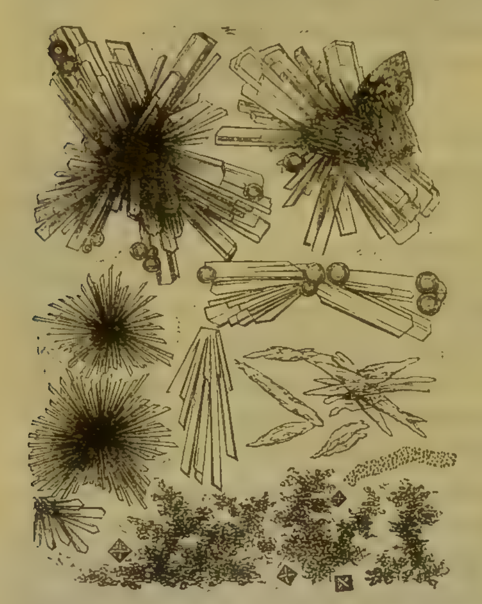


Fig. 56. — Urate de soude cristallisé et amorphe avec octaèdres d'oxalate de chaux et coagulum muqueux (sédiment d'une urine en fermentation alcaline.)



Fig. 57. — Urate de soude en cristaux groupés en étoiles, avec phosphate ammoniaco-magnésien et octaèdres d'oxalate de chaux (*a*) (sédiment d'une urine en fermentation alcaline avancée.)

précipitent par le refroidissement. Avec l'acide azotique et l'ammoniaque, ils donnent, comme tous les urates, la réaction de la murexide caractéristique pour l'acide urique; avec la potasse ils dégagent de l'ammoniaque; chauffés sur une lame de platine, ils brûlent en laissant une cendre contenant de la soude et de la chaux.

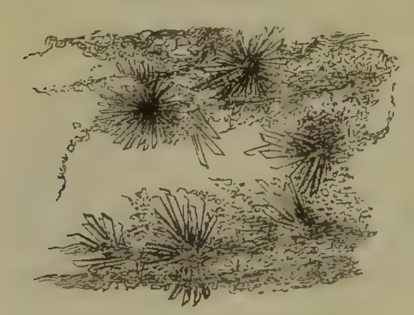


Fig. 58. — Urate de soude d'un tophus arthritique.

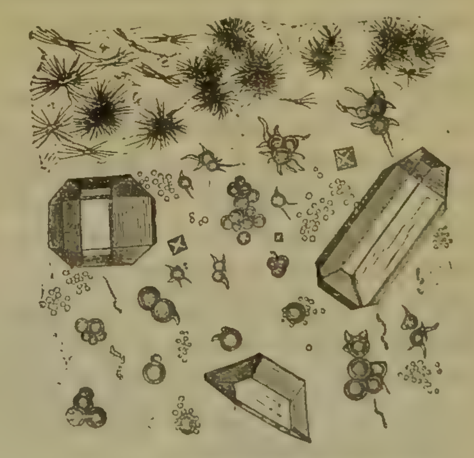


Fig. 59. — Urate d'ammoniaque avec phosphate ammoniaco-magnésien en gros cristaux et octaèdres d'oxalate de chaux (sédiment d'une urine alcaline, dans lequel on voit aussi des globules hyalins de ferment urinaire et quelques vibrions.)

3. L'*urate acide de chaux* ne se rencontre qu'en faible quantité dans les calculs et les sédiments urinaires. C'est une poudre blanche, amorphe, dif-

ficilement soluble dans l'eau. Chauffé au rouge, il laisse du carbonate de chaux, et il donne avec l'acide azotique et l'ammoniaque la réaction caractéristique de l'acide urique.

Recherche. — La recherche de l'acide urique est un des problèmes les plus fréquents et en même temps des plus importants de l'analyse zoochimique, mais elle est beaucoup facilitée aussi bien par la forme caractéristique de cet acide que par ses réactions chimiques. *Sa détermination est, en général, basée sur sa forme cristalline et sur la manière dont il se comporte en présence de l'acide azotique et de l'ammoniaque;* mais la voie à suivre est différente, suivant la nature de l'objet dans lequel l'acide en question doit être recherché.

1. — *Recherche de l'acide urique dans les sédiments urinaires.*

On trouve rarement des sédiments urinaires exclusivement composés d'acide urique libre; ils renferment ordinairement en même temps des urates, et quelquefois aussi de l'oxalate de chaux. Si l'on examine au microscope un sédiment d'acide urique, qui est généralement coloré en jaune d'or ou en rouge brun, et qui, même à l'œil nu, offre un aspect grenu et, souvent aussi, nettement cristallin, on aperçoit des tables aplaties, de forme rhombique, ordinairement colorées en jaune brun ou jaune d'or, mais toujours extrêmement transparentes, et dont le volume variable est quelquefois considérable (fig. 60; voyez aussi *Funke*, Atlas, pl. XVII, fig. 1); *Robin* et *Verdeil* donnent dans leur Atlas (pl. XI, fig. 1 et 2, pl. XII, pl. XIII, fig. 1 et 2) des figures très-belles et très-fidèles des formes de l'acide urique. Quelquefois le rhombe est modifié de telle sorte que les angles obtus sont arrondis, ce qui donne au cristal la forme d'un fuseau (*Funke*, Atlas, pl. VII, fig. 1; *Robin* et *Verdeil*, pl. XI, fig. 1, *a*, *b*, *c*, *d*, *e*); plus rarement ce sont des cylindres courts en forme de tonneau (*Robin* et *Verdeil*, pl. XI, fig. 2 *e*), ou des amas de cristaux semblables à des rosaces, qui, ainsi que l'on peut s'en assurer en pressant et en faisant glisser le couvre-objet, se composent également de tables rhombiques de différentes grandeurs, placées de champ et convergeant vers un centre commun (*Funke*, Atlas, pl. XVII, fig. 1; *Robin* et *Verdeil*, pl. XI, fig. 2 *k*, pl. XIII, fig. 1, *f*, *g*, *h*). Les formes fondamentales des cristaux d'acide urique sont un prisme vertical rhombique dont l'inclinaison des faces $=53^\circ\ 56'$, et deux prismes formés aux dépens de celui-ci par doublement de l'axe macro- ou brachy-diagonal, dont les combinaisons (ordinairement dans les sédiments urinaires) donnent



Fig. 60. — Acide urique (sédiment).

naissance à des prismes verticaux avec base elliptique (faces latérales biconvexes).

Si l'examen microscopique a indiqué la présence de semblables cristaux dans le sédiment, on fait bouillir l'urine avec celui-ci, et l'on filtre le liquide bouillant. A la température de l'ébullition se dissolvent les urates que peut encore contenir le sédiment, tandis que l'acide urique reste non dissous. On lave ce dernier sur un filtre avec de l'eau et on le dessèche; dans une petite capsule de porcelaine ou sur le couvercle d'un creuset de platine on en arrose une partie avec un peu d'acide azotique modérément concentré, et l'on chauffe doucement : si les cristaux en question sont réellement de l'acide urique, ils se dissolvent en donnant lieu à un vif dégagement gazeux. La solution colorée en jaune est évaporée avec précaution, presque à siccité, et le résidu humecté avec de l'ammoniaque. Si de l'acide urique est présent, on voit immédiatement apparaître la coloration rouge pourpre caractéristique. On laisse refroidir, et l'on ajoute au résidu rouge pourpre un peu de lessive de potasse, qui transforme le rouge en un bleu pourpre magnifique. On doit éviter dans cette réaction d'employer un excès d'ammoniaque, parce que, s'il n'y a que des traces d'acide urique, la réaction peut ne pas réussir. Dans ce cas, elle se produit sûrement et dans toute sa beauté, si on ne fait qu'approcher du résidu une baguette de verre humectée avec de l'ammoniaque, et si l'on souffle sur les vapeurs ammoniacales de manière à les diriger sur le résidu. Pour confirmer le résultat, on peut faire un essai avec l'azotate d'argent.

Si, outre l'acide urique, le sédiment contenait aussi des urates, ceux-ci se précipitent par le refroidissement du liquide filtré, et on les essaye en procédant comme il va être dit.

Les *sédiments d'urates*, ceux notamment d'urate de soude, de chaux et d'ammoniaque, sont beaucoup plus fréquents que les sédiments d'acide urique libre. Ils se présentent *au microscope* sous forme d'une poudre complètement amorphe; l'urate de soude offre quelquefois la forme de globules hérissés de fines aiguilles, ainsi qu'on l'a dit précédemment. Pour plus de certitude, on ajoute de l'*acide chlorhydrique* à un échantillon du sédiment déposé sur le porte-objet. Si le dépôt se compose d'urates, il disparaît peu à peu, et à sa place apparaissent de petites tables rhombiques ou des cristaux fusiformes d'acide urique (*Funke*, Atlas, pl. VII, fig. 1; *Robin* et *Verdeil*, pl. XI, fig. 1, pl. XII, *f*, pl. XIII, fig. 2). On rassemble tout le sédiment sur un filtre, on le lave avec de l'eau froide, on le dessèche et on en carbonise une partie sur une lame de platine. Si le dépôt ne renferme que de l'urate d'ammoniaque, il brûle *sans résidu* (ce n'est pas le cas ordinaire); si, au contraire, il y a de l'urate de soude ou de potasse, il reste une cendre fondue, brunissant le papier de curcuma et faisant effervescence avec les acides. On chauffe une deuxième partie du sédiment avec une lessive de potasse; s'il y a de l'urate d'ammoniaque, il se dégage de l'ammoniaque, que l'on reconnaît à son odeur et à sa réaction sur le papier de tournesol rouge humide. Enfin, on produit avec une troisième portion la réaction avec l'acide

azotique et l'ammoniaque, en procédant comme il a été dit précédemment.

2. — *Recherche de l'acide urique dans les concrétions.*

Les concrétions qui se composent d'acide urique et d'urates sont ordinairement jaunâtres, brunâtres, rougeâtres, à surface lisse, mais quelquefois aussi mamelonnée, et à cassure cristalline, compacte et offrant des couches concentriques. Pour y rechercher l'acide urique et les urates, on procède comme il suit :

On place une petite portion de la concrétion sur une lame de platine et on la chauffe au chalumeau. Si elle se compose d'acide urique pur, le charbon brûlera complètement en dégageant une odeur d'acide cyanhydrique. Dans ce cas, on traite une deuxième portion avec de l'acide azotique et de l'ammoniaque, et on peut en dissoudre une troisième dans la potasse, dissolution qui aura lieu sans dégagement d'ammoniaque, si l'on a affaire à de l'acide urique. On sursature ensuite la solution potassique avec de l'acide chlorhydrique, on laisse reposer le tout pendant quelque temps, et l'on examine au microscope l'acide urique qui s'est séparé.

Si la concrétion se compose d'urate d'ammoniaque, elle se comportera exactement comme une concrétion d'acide urique, si on en carbonise un échantillon et si on en traite un autre par l'acide azotique. Mais elle peut être facilement distinguée de la concrétion d'acide urique, parce que, brûlée et encore mieux chauffée avec de l'hydrate de potasse, elle dégage une odeur ammoniacale facile à percevoir, en outre elle se dissout dans l'eau bouillante et s'en sépare par le refroidissement. Si les concrétions se composent d'urates à bases fixes, elles laissent lorsqu'on les chauffe au rouge un carbonate correspondant à la base, mais, en présence de l'acide azotique et de l'ammoniaque, elles se comportent comme les précédents. Elles sont solubles dans l'eau bouillante.

3. — *Recherche de l'acide urique dans l'urine.*

Comme on l'a dit précédemment, l'acide urique libre est pour ainsi dire insoluble dans l'eau ; aussi ne peut-on pas supposer qu'il se trouve dissous sous forme d'acide urique libre. Et dans le fait, il se rencontre en solution dans l'urine toujours uni à des bases et à l'état d'urate. Pour le rechercher dans ce liquide, on procède comme il suit : dans une éprouvette on mélange 150 ou 300 gr. d'urine avec de l'acide chlorhydrique (environ 8 gr. pour 150 gr. d'urine), et on laisse reposer le liquide pendant 24 ou 36 heures. Au bout de ce temps, quelquefois au bout de 48 heures seulement, on trouve, si le liquide renferme de l'acide urique, la surface de l'urine recouverte de petits cristaux brunâtres, jaune rouge, ou violets, et des cristaux analogues se sont déposés sur les parois et le fond de l'éprouvette. Examinés au microscope, ces cristaux offrent la plupart des formes représentées par la figure 61 (voyez aussi les Atlas de *Funke*, pl. VII, *fig.* 2 et 3, et de *Robin*

et *Verdeil*, pl. XV, *fig.* 1 et 2). On porte sur un filtre tous les cristaux séparés, on les dessèche, et on essaye avec de l'acide azotique et de l'ammoniaque. Si, au lieu d'ajouter de l'acide chlorhydrique à l'urine, on la mélange avec de l'*acide acétique*, l'acide urique se sépare ordinairement avec les formes représentées dans *Robin* et *Verdeil*, pl. XIV, *fig.* 2.



Fig. 61. — Acide urique précipité de l'urine par l'acide chlorhydrique.

Si, sous le microscope, on mélange de l'urine concentrée fraîchement émise avec de l'acide chlorhydrique, on voit apparaître, quelquefois au bout de quelques minutes seulement, de jolis petits cristaux rhombiques à angles obtus constitués par de l'acide urique (*Robin* et *Verdeil*, atlas, pl. XIII, *fig.* 2).

Lorsqu'on veut rechercher l'acide urique dans l'*urine* ou mieux dans les *excréments des oiseaux*, le meilleur procédé à suivre, d'après mes expériences, consiste à faire bouillir ces matières avec un lait de chaux, tant qu'il se dégage de l'ammoniaque. On filtre ensuite le liquide bouillant, et l'on obtient en général un liquide qui n'est pas plus coloré que l'urine ordinaire et dans lequel l'acide urique se trouve combiné avec la chaux. On mélange avec de l'acide chlorhydrique et on traite comme précédemment les cristaux séparés. On peut aussi épuiser les excréments avec une lessive de potasse, mais on obtient toujours dans ce cas un liquide beaucoup plus foncé, dans lequel est dissoute, outre l'urate de potasse, une certaine quantité de matières étrangères.

4. — *Recherche de l'acide urique dans le sang et dans les liquides albumineux.*

S'il y a de l'acide urique dans le sang, il se trouve dissous dans ce liquide en combinaison avec des bases ; aussi doit-on le rechercher dans le sérum. — Le sérum clair (environ 100 à 150 gr., ou une plus grande quantité) est débarrassé par ébullition des matières albuminoïdes, puis filtré ; le liquide filtré est évaporé au bain-marie, le résidu est complétement épuisé par l'*alcool*, et ensuite *bouilli avec de l'eau*. On concentre à un petit volume l'extrait aqueux, dans lequel doit se trouver l'acide urique, en ayant soin d'enlever au fur et à mesure de leur production les pellicules qui se forment à la surface du liquide, et l'on ajoute de l'*acide acétique* en excès. Au bout d'un certain temps, qui dépend naturellement de la quantité d'acide urique contenu dans le liquide essayé, ce corps se sépare et, comme il a été déjà dit, on l'examine au microscope et on l'essaye par l'acide azotique et l'ammoniaque. Si la quantité du liquide dans lequel on recherche l'acide urique est très-faible, on en verse 4 à 8 gr. dans un verre de montre

plat, on ajoute 6 à 12 gouttes d'acide acétique concentré, et, après avoir tendu dans le liquide un fil de lin, on abandonne le tout pendant 18 à 24 heures à une température de 16 ou 20° au plus. Au bout de ce temps l'acide urique s'est séparé sur le fil sous forme de cristaux, qu'il est très-facile de soumettre à l'examen microscopique (*Garrod*, *Neubauer*). On procède de la même manière avec les autres liquides albumineux.

§ 93.

ACIDE OXALURIQUE.

Composition centésimale : carbone 27.27, hydrogène 3.03, azote 21.21, oxygène 48.49.
Formule : $C^6H^4Az^2O^8$.

État naturel : Le sel ammoniacal de cet acide est contenu en petite quantité dans l'urine humaine, d'après *Schunck et Neubauer.*

L'acide oxalurique est un dérivé de l'acide urique, et il se forme lorsqu'on traite l'*acide parabanique* : $C^6H^2Az^2O^6$ par l'ammoniaque aqueuse; le produit du traitement est de l'oxalurate d'ammoniaque. L'acide parabanique est un des produits de l'action de l'acide azotique sur l'acide urique, ou sur l'alloxane. La solution de l'acide urique dans l'acide azotique chaud très-étendu, mélangée aussitôt après le refroidissement avec de l'ammoniaque et évaporée, donne directement, par le refroidissement, de l'oxalurate d'ammoniaque.

L'acide oxalurique libre est une poudre cristalline blanche, poreuse, d'une saveur acide et rougissant le papier de tournesol; il ne se dissout que difficilement dans l'eau froide.

Lorsqu'on le fait bouillir pendant quelque temps avec de l'eau ou avec des alcalis étendus, il se dédouble en *urée* et *acide oxalique* ($C^6H^4Az^2O^8 + 2HO = C^2H^4Az^2O^2 + C^4H^2O^8$).

Les oxalurates alcalins, ainsi que l'oxalurate d'ammoniaque, sont solubles dans l'eau, les autres sels sont difficilement solubles ou insolubles.

Oxalurate d'ammoniaque. — Ce sel se présente sous forme d'aiguilles blanches, soyeuses, qui peuvent être chauffées jusqu'à 120° sans se décomposer; il est difficilement soluble dans l'eau froide, mais facilement soluble dans l'eau bouillante.

1. Si on laisse évaporer sur le porte-objet du microscope une goutte d'une solution d'oxalurate d'ammoniaque pur, on voit apparaître de longs prismes terminés en pointe, qui se réunissent en jolies houppes doubles ou en rosaces plus ou moins complètes. Si le sel n'est pas tout à fait pur, les houppes restent petites et forment des amas globuleux, dont la périphérie est armée de fines aiguilles (*Neubauer*).

2. Si à une solution bouillante et saturée d'oxalurate d'ammoniaque on ajoute de l'*acide chlorhydrique* ou de l'*acide sulfurique* étendu, on obtient, après le refroidissement, un précipité blanc et cristallin d'*acide oxalurique.*

3. Si on laisse évaporer sur le porte-objet du microscope une goutte

d'une solution d'oxalurate d'ammoniaque, et si l'on ajoute ensuite avec précaution une goutte d'*acide azotique*, les amas de cristaux prismatiques du sel ammoniacal se transforment en un agrégat mamelonné de cristaux d'acide oxalurique. Si l'on ajoute à une dissolution d'oxalurate d'ammoniaque de l'*acide azotique*, de l'acide oxalurique se sépare au bout d'un temps plus ou moins long, suivant la concentration. Si l'on abandonne le liquide à lui-même, le précipité disparaît peu à peu et si maintenant on fait évaporer une goutte de la solution sur le porte-objet, on aperçoit au microscope les formes caractéristiques de l'*azotate d'urée* (*Neubauer*).

4. Lorsqu'on mélange une solution aqueuse modérément étendue d'oxalurate d'ammoniaque avec du *chlorure de calcium* et de l'*ammoniaque*, il ne se forme pas de précipité. Mais si l'on chauffe le mélange, il produit un trouble, même avant que l'ébullition commence, et enfin il se sépare de *l'oxalate de chaux*, sous forme d'un abondant précipité. (Cette réaction est très-sensible.)

Si le liquide était trop concentré, le précipité paraît amorphe au microscope; si au contraire il était étendu, le précipité se présente sous forme d'octaèdres carrés caractéristiques (Voyez § 88, page 176). L'oxalate de chaux amorphe peut être facilement transformé en la forme cristalline, si l'on dissout le précipité dans aussi peu d'acide chlorhydrique que possible, si l'on étend la solution avec de l'eau et si l'on verse de l'ammoniaque avec précaution. Après un long repos, il se sépare de l'oxalate de chaux cristallisé. (*Neubauer*).

5. L'*azotate d'argent* ne produit pas immédiatement un précipité dans les dissolutions d'oxalurate d'ammoniaque; mais, au bout de peu de temps, il se sépare de fines aiguilles cristallines d'*oxalurate d'argent*. Le précipité ne noircit pas à la lumière, et il est facilement dissous par l'*ammoniaque*; la solution ammoniacale n'est pas réduite à l'ébullition.

6. L'*acétate neutre de plomb* donne au bout de quelques minutes dans les solutions modérément concentrées d'oxalurate d'ammoniaque un précipité d'*oxalurate de plomb*, qui se dépose sous forme d'une poudre cristalline pesante. Au microscope, il se présente sous forme de prismes à quatre pans avec six faces terminales.

7. Le *chlorure de calcium* et le *chlorure de zinc* produisent, après un long repos, dans les solutions pas trop étendues d'oxalurate d'ammoniaque des précipités cristallins d'*oxalurate de chaux* et d'*oxalurate de zinc*.

Recherche — Elle est basée sur l'extraction de l'oxalurate d'ammoniaque de l'urine et sur les réactions précédentes qui sont la plupart très-sensibles.

Pour extraire l'oxalurate d'ammoniaque, on a besoin de grandes quantités d'urine (au moins 50 litres). On filtre sur le noir animal l'urine fraîche, à réaction alcaline et préalablement filtrée, on lave le noir jusqu'à élimination complète des chlorures et des sulfates, on le dessèche à une douce chaleur et ensuite on l'épuise par l'alcool bouillant. La solution alcoolique filtrée est évaporée au bain-marie, le résidu épuisé par l'eau tiède, et la solution aqueuse brune est évaporée à consistance sirupeuse. Après un long repos

dans un lieu froid, de l'oxalurate d'ammoniaque se sépare à l'état cristallin. On élimine le reste de l'eau mère par l'alcool absolu, on lave encore plusieurs fois le résidu cristallin avec de l'alcool, et on le purifie par recristallisation dans l'eau bouillante, après avoir fait digérer préalablement la solution aqueuse avec du noir animal.

§ 94.

ACIDE KYNURIQUE.

Composition centésimale : carbone 61.81, hydrogène 4.59, azote 9.07, oxygène, 24.51.
Formule : $C^{20}H^{9}AzO^{6}$.

État naturel : Il se rencontre, dans l'urine du chien.

L'acide kynurique se présente sous forme d'aiguilles brillantes d'un blanc d'argent contenant deux molécules d'eau de cristallisation, qu'il perd à 150° (fig. 62). Il se sépare, sous forme d'une poudre, de ses dissolutions concentrées. Il est insoluble dans l'eau froide ou chaude, dans l'acide chlorhydrique, l'acide azotique, peu soluble dans l'alcool et l'éther, même bouillants.

1. Chauffé dans un tube de verre, l'acide kynurique fond en un liquide brun, qui, par l'action prolongée de la chaleur, se décompose complétement avec formation d'une huile ayant l'odeur du benzonitrile. Le sublimé est blanc, soyeux et cristallin; il est facilement soluble dans l'alcool, et, par cette solubilité, il diffère de l'acide primitif.



Fig. 62 — Acide kynurique.

2. L'acide kynurique se dissout dans l'*acide chlorhydrique* bouillant, dans l'*acide sulfurique étendu* et dans l'*acide azotique;* ce dernier ne paraît pas l'altérer sensiblement. *Le précipité que produit l'acide chlorhydrique dans les solutions alcalines de l'acide kynurique, disparaît lorsqu'on ajoute un excès d'acide chlorhydrique.* Les solutions saturées bouillantes dans l'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique étendu et l'acide azotique, se solidifient, après refroidissement, en une bouillie composée de courtes aiguilles très-brillantes. L'acide kynurique se dissout à froid dans l'*acide sulfurique concentré* sans éprouver d'altération ; lorsqu'on chauffe, le mélange brunit légèrement, et une addition d'eau donne maintenant naissance à un beau

précipité jaune citron amorphe, qui est quelquefois mélangé avec des cristaux de l'acide non altéré.

3. Si l'on traite l'acide kynurique par l'*acide azotique* et l'*ammoniaque*, en procédant comme pour la réaction de la murexide, on n'obtient qu'une coloration jaune.

4. L'acide kynurique se dissout facilement à froid dans les alcalis *caustiques*, et, à chaud, dans les *alcalis carbonatés ;* et suspendu dans l'eau il se dissout en outre dans le *carbonate de baryte*, dans l'*eau de chaux* et dans l'*eau de baryte ;* lorsqu'on évapore ces dissolutions, on obtient des sels bien cristallisés, ayant la plupart une réaction alcaline et décomposables, même par l'acide carbonique. Le *sel calcaire* forme des aiguilles dures, courtes et réunies en étoiles ; le *sel de baryte* donne, par évaporation spontanée de sa solution, des lamelles nacrées triangulaires très-caractéristiques (fig. 63) ; les deux sels sont difficilement solubles dans l'eau.

5. Une solution de l'acide dans l'ammoniaque, donne, avec l'*azotate d'argent*, un abondant précipité blanc insoluble à chaud.

Préparation. — *Liebig* a extrait cet acide du dépôt qui se forme quelquefois dans l'urine du chien. Dans ce but, il fit dissoudre ce dépôt dans l'eau de chaux, étendit avec de l'eau, chauffa, filtra et précipita le liquide filtré par l'acide chlorhydrique. En ajoutant 4 c. c. d'acide chlorhydrique à 100 c. c. d'urine de chien, on obtient cet acide sous forme d'un précipité finement pulvérulent, difficile à filtrer, qui, mêlé avec le liquide, produit un trouble laiteux. Si on le suspend dans l'eau, si on fait bouillir avec du *carbonate de baryte*, et si on filtre bouillant, il se sépare, après concentration du liquide filtré, du *kynurate de baryte* sous la forme de fines aiguilles groupées en étoiles.

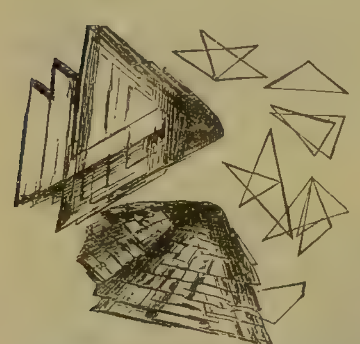


Fig. 63. — Kynurate de baryte.

[On peut aussi, d'après *Schmiedeberg* et *Schultzen*, procéder de la manière suivante : on évapore au tiers de son volume de l'urine de chien, soit directement, soit après l'avoir précipitée par l'acétate de plomb ; dans ce dernier cas, on filtre, on enlève l'excès de plomb par l'hydrogène sulfuré, puis on filtre de nouveau ; on ajoute de l'acide chlorhydrique ou de l'acide azotique, et on abandonne le mélange à une basse température ; l'acide kynurique se dépose mêlé avec un peu d'acide urique, dont on le sépare facilement avec de l'ammoniaque étendue, dans laquelle il est très-soluble. La purification complète de l'acide est difficile, parce qu'il retient énergiquement la matière colorante de l'urine. Pour y parvenir, on décolore la solution ammoniacale avec le charbon animal, et on précipite la solution chaude et étendue avec l'acide acétique.

Schmiedeberg et *Schultzen* assignent à l'acide kynurique ainsi obtenu la formule $C^{20}H^{14}A^{2}O^{6}$, $2H^{2}O$, qui est un peu différente de celle indiquée par *Schneider*, $C^{20}H^{9}AzO^{6}$.]

Recherche. — Elle ne peut être basée pour le moment que sur l'étude des propriétés qui viennent d'être indiquées. L'acide kynurique se distingue facilement de l'acide urique par sa solubilité dans l'acide chlorhydrique et par la solubilité de son sel barytique dans l'eau bouillante, tandis que l'urate de baryte y est complètement insoluble; cette dernière particularité permet aussi de le séparer de l'acide urique (*Meissner*).

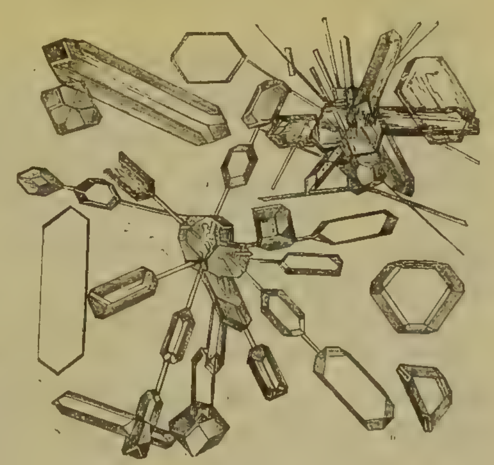
§ 95.

ACIDE HIPPURIQUE.

Composition centésimale : carbone 60.33, hydrogène 5.05, azote 7.82, oxygène 26.82.
Formule : $C^{18}H^{9}AzO^{6}$.

État naturel : C'est un élément de l'urine du *cheval* et d'un grand nombre de *mammifères herbivores :* du *bœuf*, de la *chèvre*, du *mouton*, du *lièvre*, etc.; on le rencontre aussi dans l'urine de l'*homme* et dans les excréments de la tortue grecque, de certains papillons, dans les écailles de l'ichthyose. Dans l'urine, il est généralement combiné avec des alcalis et de la chaux.

L'acide hippurique pur se présente sous forme de prismes à quatre pans bien formés, laiteux, demi-transparents avec pointements terminaux à deux ou à quatre faces. La forme fondamentale du cristal est un prisme vertical rhombique. (Fig. 64; voyez aussi *Funke*, Atlas, pl. VIII; fig. 3; *Robin* et *Verdeil*, pl. XX, pl. XXI, fig. 1; pl. XLIV, fig. 1.)


Fig. 64. — Acide hippurique.

L'acide hippurique est inodore, d'une saveur légèrement amère, facilement soluble dans l'eau bouillante et dans l'alcool, plus difficilement soluble dans l'eau froide et dans l'éther. Les solutions rougissent fortement le tournesol.

1. Si l'on chauffe doucement l'acide hippurique, il fond, sans abandonner d'eau, en un liquide huileux, qui, par le refroidissement, se prend en une masse cristalline laiteuse; lorsqu'on chauffe plus fortement, il se produit un sublimé cristallin d'acide benzoïque et de benzoate d'ammoniaque, en même temps il se forme des gouttes huileuses rouges, qui répandent une odeur aromatique particulière, rappelant celle de l'urine fraîche, qui se solidifient par le refroidissement, sont insolubles dans l'eau, mais se dissolvent dans l'alcool et dans l'ammoniaque. Lorsqu'on chauffe encore plus fort, il se dégage une odeur intense analogue à celle de l'acide cyanhydrique et de l'essence d'amandes amères, et il reste un charbon poreux complète-

ment combustible. Si on ne dépasse pas la température de 250°, il se forme de l'acide benzoïque, coloré en rouge par un corps étranger, et des traces d'*acide cyanhydrique* et de *benzonitrile* : $C^{14}H^5Az$.

2. Mélangé avec de l'*hydrate de chaux* en excès et soumis à la distillation sèche, l'acide hippurique donne de la *benzine* et de l'ammoniaque. Il reste dans le résidu du carbonate de chaux.

3. Si l'on fait bouillir pendant quelque temps (pendant au moins une demi-heure) l'acide hippurique avec de l'*acide azotique*, de l'*acide chlorhydrique* ou de l'*acide oxalique*, de l'*acide benzoïque* se sépare après le refroidissement ; on trouve dans la dissolution du *glycocolle* combiné avec l'acide employé.

Dans les liquides alcalins, par exemple dans l'urine en putréfaction, l'acide hippurique éprouve une décomposition analogue sous l'influence des ferments ; il se forme de l'*acide benzoïque*, tandis que le *glycocolle* produit se dédouble en ammoniaque et en acide acétique.

4. Si l'on dissout l'acide hippurique dans l'*acide azotique*, et si l'on fait passer dans la dissolution un courant de *bioxyde d'azote*, il se dégage de l'azote, et il reste dans le liquide de l'*acide benzoglycholique* : $C^{18}H^8O^8$.

5. Si l'on fait bouillir de l'acide hippurique avec de l'*acide azotique* concentré, si l'on évapore à sec, si l'on introduit le résidu dans un petit tube de verre, et si l'on chauffe, il se dégage l'odeur caractéristique de la *nitrobenzine*.

L'acide hippurique forme, avec les bases, des *sels* cristallisables, parmi lesquels les sels alcalins et alcalino-terreux sont solubles dans l'eau. Les combinaisons de l'acide hippurique avec les oxydes des métaux lourds sont difficilement solubles. Si l'on mélange la solution d'un hippurate avec de l'*acide chlorhydrique* en excès, l'acide hippurique se sépare plus ou moins rapidement, suivant la concentration de la dissolution, sous forme de longues aiguilles cristallines.

L'*hippurate d'argent* se dissout dans l'eau bouillante, et, par le refroidissement, se précipite de la solution en aiguilles blanches soyeuses. L'*hippurate de fer* est un précipité brun clair, amorphe, insoluble dans l'eau. Chauffés au rouge, les hippurates laissent des carbonates, des oxydes ou des métaux.

L'*hippurate de chaux* est représenté par *Funke*, Atlas, pl. VIII, fig. 2, et par *Robin* et *Verdeil*, Atlas, pl. XXI, fig. 2 et 3 ; pl. XXII, fig. 1. (Dans l'urine du cheval, l'acide hippurique est combiné avec la chaux.)

Préparation. — De l'urine *fraîche* de cheval ou de vache (il faut toujours en prendre au moins 4 à 6 litres) est mélangée avec un excès de *lait de chaux* et bouillie pendant quelques minutes. On filtre le liquide bouillant, et la solution claire, contenant de l'hippurate de chaux, est réduite aussi rapidement que possible au sixième ou au huitième de son volume primitif, ou même au dixième, si l'urine était très-aqueuse ; le liquide est ensuite sursaturé par l'*acide chlorhydrique*. On rassemble sur une toile l'acide hippurique ainsi précipité avec une couleur rougeâtre ou jaunâtre, on le presse,

on le fait bouillir de nouveau avec un lait de chaux, on filtre, on précipite par l'acide chlorhydrique et l'on obtient maintenant un acide qui n'est plus que faiblement coloré et que l'on rassemble sur un filtre. Pour le purifier complétement, on le dissout dans l'eau bouillante, on ajoute pendant l'ébullition du charbon animal bien cuit, on fait bouillir encore quelques minutes et l'on filtre le liquide bouillant. Par le refroidissement du liquide filtré, l'acide hippurique se sépare en longues aiguilles parfaitement blanches, demi-transparentes et bien formées. En évaporant l'eau-mère, on peut encore obtenir des cristaux. — L'urine *putréfiée* ne fournit pas d'acide hippurique, mais de l'acide benzoïque.

On obtient très-facilement l'acide hippurique de l'*urine humaine*, si l'on prend le soir de l'acide benzoïque (environ 30 grammes), et si l'on traite pour acide hippurique l'urine émise pendant la nuit et le lendemain matin. L'acide benzoïque s'est transformé dans l'organisme en acide hippurique.

Si l'on veut rechercher de *petites quantités* d'acide hippurique dans l'*urine humaine*, on évapore presque à siccité au bain-marie l'urine encore toute fraîche, on broie le résidu avec de la poudre de *sulfate de baryte* naturel purifié, on ajoute ensuite un peu d'*acide chlorhydrique* et d'*alcool* à 0,83, et l'on épuise complétement par ce dernier. Les extraits alcooliques sont neutralisés avec soin par un peu de *lessive de soude* et ensuite évaporés. On mélange le résidu avec un peu d'*acide oxalique* et on évapore de nouveau à sec au bain-marie en agitant. On traite maintenant la masse sèche, jusqu'à épuisement, par de l'*ether alcoolisé*, on distille au bain-marie les extraits éthérés réunis, dans une cornue, on fait bouillir le résidu cristallisé avec un *lait de chaux* pour séparer l'acide oxalique, on filtre, on lave le résidu sur le filtre avec de l'eau, on évapore à un petit volume le liquide filtré et l'eau de lavage, on acidifie avec de l'*acide chlorhydrique*, et on laisse reposer. Immédiatement, ou au bout de quelque temps, suivant la quantité de l'acide hippurique contenu dans l'urine, les cristaux caractéristiques de cet acide se séparent, et on peut les examiner au microscope et les essayer chimiquement.

Si la quantité de l'acide est suffisante pour permettre de le purifier, on élimine l'eau-mère, et on lave les cristaux avec *un peu* d'éther, afin d'enlever la graisse et l'acide benzoïque qui peuvent être présents.

Recherche. — Si l'acide hippurique a été préparé à l'état pur, il ne peut pas être facilement confondu avec un autre acide, à cause de ses réactions caractéristiques. C'est tout au plus si l'on peut songer à une confusion momentanée de l'*acide hippurique* avec l'*acide benzoïque*. On procède alors de la manière suivante : on porte sous le microscope une petite quantité de l'acide séparé ; si l'on a affaire à de l'acide benzoïque, on apercevra des cristaux tabulaires superposés ou bien placés à la suite les uns des autres de manière à prendre une disposition dendritique; si c'est, au contraire, de l'acide hippurique que l'on a sous les yeux, les cristaux se présenteront dans toutes les circonstances avec la forme indiquée précédemment. On introduit ensuite une autre partie de l'acide en question dans un tube d'essai

parfaitement sec, et l'on chauffe doucement : dans le cas de la présence de l'acide hippurique, on verra apparaître les gouttes huileuses rouges mentionnées plus haut, ainsi que l'odeur d'acide cyanhydrique, tandis que sur les parois il se formera un sublimé ; dans les mêmes circonstances, l'acide benzoïque se volatilise sans décomposition, en dégageant des vapeurs lourdes, blanches, et qui irritent fortement la gorge.

On peut encore se baser, pour la distinction, sur les réactions suivantes : l'acide hippurique est plus difficilement soluble dans l'*éther* que l'acide benzoïque ; précipité de ses dissolutions par des acides forts, il se sépare toujours immédiatement en aiguilles, tandis que l'acide benzoïque se dépose en petites écailles ; ce dernier forme d'ailleurs tout d'abord et presque toujours un liquide laiteux. Lorsqu'on évapore rapidement un liquide acide, qui renferme de l'acide benzoïque, celui-ci produit ordinairement un sublimé sur le papier, avec lequel on couvre la capsule, ce que naturellement l'acide hippurique ne fait pas ; — enfin on peut faire disparaître toute incertitude, en procédant à la recherche qualitative de l'azote (voyez § 17 B). Celle-ci donnera un résultat positif avec l'acide hippurique, et un résultat négatif avec l'acide benzoïque.

A cause de la solubilité de l'acide hippurique dans l'eau, l'alcool et l'éther, une confusion avec l'acide urique n'est pas possible, abstraction faite de la différence qui existe dans la forme cristalline et de la manière dont se comporte l'acide urique en présence de l'acide azotique.

§ 96.

ACIDES BILIAIRES.

Sous cette désignation générale nous traiterons de quelques acides azotés et de certains acides non azotés, qui se rencontrent unis à la *soude* ou la *potasse* dans la bile de différents animaux, dont ils forment des éléments essentiels, ou bien qui, par suite de certaines métamorphoses, prennent naissance aux dépens des acides nommés en premier lieu.

§ 97.

ACIDE GLYCOCHOLIQUE.

Composition centésimale : carbone 69.09, hydrogène 9.25, azote 3.01, oxygène 20.65.
Formule : $C^{52}H^{43}AzO^{12}$.

État naturel : Sous forme de sel de soude, on le rencontre dans la bile d'un grand nombre d'animaux, dont il constitue un élément essentiel ; la bile du bœuf en renferme des quantités considérables. Il paraît manquer chez les carnivores.

L'acide glycocholique pur forme de fines aiguilles blanches, dont le diamètre est à peine perceptible, même avec un grossissement de 300 fois ;

rassemblées sur un filtre, ces aiguilles offrent un grand volume à l'état humide, se rétractent beaucoup par la dessication et forment sur le papier une lame mince soyeuse. (*Funke*, atlas, pl. VIII, fig. 5.) L'acide glycocholique est difficilement soluble dans l'eau froide, plus facilement soluble dans l'eau bouillante ; il se dissout facilement dans l'alcool, peu dans l'éther. La solution aqueuse froide a une saveur sucrée et un peu amère, et elle rougit le tournesol. Par évaporation de sa solution alcoolique il ne cristallise pas, mais se sépare sous forme d'une masse résineuse ; au contraire il se dépose en cristaux de sa solution alcoolique mélangée avec de l'eau.

Les solutions alcooliques dévient fortement *à droite* le rayon de lumière polarisée (rotation spécifique = + 29°).

L'acide glycocholique est soluble sans décomposition dans l'acide sulfurique concentré froid, dans l'acide chlorhydrique et dans l'acide acétique. Si l'on chauffe la solution dans l'acide sulfurique concentré, il se sépare de l'*acide cholonique*, $C^{52}H^{41}AzO^{10}$, qui est un précipité amorphe insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool.

Chauffé sur une lame de platine, il fond, entre en ébullition, brunit en dégageant des vapeurs ayant une odeur faible d'encens, prend feu, brûle avec une flamme éclairante fuligineuse et laisse un charbon assez difficilement combustible.

L'acide glycocholique forme avec les alcalis et les terres alcalines des sels facilement solubles dans l'eau ; ses combinaisons avec les oxydes des métaux lourds, à l'exception du glycocholate d'argent, sont insolubles dans l'eau.

Le *glycocholate de soude* est un élément de la bile dite cristallisée (voyez plus loin : Bile) et par addition d'éther il se sépare de sa solution alcoolique en gros amas cristallins d'un blanc brillant, analogues à la vavellite et en aiguilles offrant une disposition rayonnée. Au microscope le glycocholate de soude apparaît sous les formes qui sont représentées dans les atlas de *Funke* (Pl. VIII, *fig.* 6) et de *Robin* et *Verdeil* (Pl. XXXIX, *fig.* 5 S, T et pl. XL, *fig.* 1 A, B, F, K, R). — Le glycocholate de soude en solution aqueuse et en solution alcoolique ne cristallise pas. Les solutions alcooliques de ce sel dévient également *à droite* le plan de la lumière polarisée (rotation spécifique = + 25°,7). Lorsqu'on le chauffe, il fond, brûle avec une flamme fuligineuse et laisse une cendre contenant du cyanogène.

En présence des réactifs les solutions de l'acide glycocholique se comportent comme il suit :

1. La solution aqueuse des glycocholates alcalins n'est pas précipitée par le *chlorure de baryum*, mais elle l'est par les sels de *cuivre*, de *plomb* et de *péroxyde de fer*.

2. L'*azotate d'argent* produit un précipité, qui se dissout à chaud, mais se sépare par le refroidissement à l'état cristallin.

3. Si l'on mélange la solution aqueuse des glycocholates avec des *acides*, même avec de l'*acide acétique*, il se forme un précipité résineux, qui, après un long repos, mais plus rapidement lorsqu'on ajoute de l'éther, se transforme en cristaux analogues à la vavellite.

4. Si l'on fait bouillir pendant longtemps de l'acide glycocholique avec de l'*eau de baryte*, il se dédouble en *acide cholique* et *glycocolle*. Bouilli avec de l'*acide sulfurique* ou de l'*acide chlorhydrique*, il se transforme en *acide choloïdique* et *glycocolle*.

5. Si l'on mélange la solution aqueuse de l'acide glycocholique ou d'un glycocholate avec quelques gouttes d'une *solution de sucre*, et si ensuite on ajoute peu à peu de l'*acide sulfurique concentré*, en prenant la précaution que le liquide ne s'échauffe pas trop fortement (pas au-dessus de 70°), la liqueur se colore en un *violet pourpre* magnifique et ensuite en *rouge cerise*. Pour que cette importante et sensible réaction ne manque pas, il est nécessaire que l'acide sulfurique ne contienne ni acide sulfureux, ni acide azotique, ni acide azoteux.

6. Si on arrose une petite quantité d'acide glycocholique ou d'un glycocholate avec quelques gouttes d'*acide sulfurique concentré*; si l'on chauffe modérément, et si ensuite on ajoute de l'eau, il se sépare des flocons résineux; si par décantation on sépare le liquide de ceux-ci, si on lave un peu avec de l'eau (sans éliminer tout l'acide sulfurique), et si l'on chauffe doucement dans une capsule de porcelaine, jusqu'à ce qu'il se manifeste une colorlation, si l'on reprend ensuite le résidu avec un peu d'*alcool*, et si l'on évapore la solution *verte* en promenant le liquide dans la capsule, la face interne de celle-ci se recouvre d'un *enduit indigo foncé*. (*Neubauer*.)

Préparation. — De la bile de bœuf *fraîche* est évaporée presque jusqu'à siccité au bain-marie, le résidu est épuisé par l'alcool absolu, qui laisse non dissous le mucus de la vésicule biliaire, les pigments et une partie des sels inorganiques; on filtre, on agite le liquide filtré avec du noir animal purifié, jusqu'à ce qu'il soit devenu jaune clair; on distille l'alcool, on évapore le résidu à sec au bain-marie, on reprend par un peu d'alcool absolu et l'on mélange la solution avec plusieurs fois son volume d'éther. Il se précipite alors une masse visqueuse amorphe qui, après un long repos, se transforme en cristaux aiguillés (glycocholate et taurocholate de soude). On décante le liquide surnageant, on dissout le dépôt dans un peu d'eau et l'on ajoute de l'*acide sulfurique étendu*, jusqu'à ce qu'il se produise un trouble persistant. On mélange de nouveau avec quelques gouttes d'alcool, et on laisse reposer jusqu'à ce que tout le liquide se prenne en une bouillie cristalline d'acide glycocholique, que l'on porte ensuite sur un filtre; on laisse égoutter, on lave un peu avec de l'eau, on exprime et l'on fait recristalliser dans l'alcool à la température ordinaire.

Recherche. — Elle repose sur la préparation de l'acide à l'état pur et sur l'étude de ses propriétés, ce qui suppose que l'on a à sa disposition une quantité suffisante de matière. C'est tout au plus si l'on pourrait confondre l'acide glycocholique avec l'*acide cholique*; mais, abstraction faite de ce que le premier renferme de l'azote, ces deux acides se distinguent par leur forme cristalline : l'acide cholique donne toujours de gros cristaux bien formés, ordinairement tétraédriques, tandis que l'acide glycocholique ne se sépare qu'en aiguilles blanches très-fines, qui, desséchées, forment des masses

lamelleuses cohérentes et soyeuses. Enfin le cholate de baryte est cristallisable, le glycocholate est amorphe. L'acide glycocholique se distingue suffisamment de l'acide taurocholique et de l'acide choloïdique, parce que ces deux derniers acides sont complétement amorphes. *L'acide glycocholique a de commun, avec tous les autres acides provenant de la bile, la réaction avec le sucre et l'acide sulfurique*, de telle sorte que celle-ci ne peut pas servir pour reconnaître l'acide glycocholique.

§ 98.

ACIDE TAUROCHOLIQUE.

Composition centésimale : carbone 62.52, hydrogène 90.2, azote 2.81, soufre 3.21, oxygène 22.44.
Formule : $C^{52}H^{45}AzS^{2}O^{14}$ [1].

État naturel : Il se trouve dans la bile du bœuf; il est très-abondant dans celle de l'homme; il existe seul dans la bile du chien; on le rencontre en outre dans la bile du renard, de l'ours, du mouton, du loup, de la chèvre, de quelques oiseaux et poissons d'eau douce, de la grenouille et des serpents; il se trouve toujours combiné avec des alcalis.

On n'a pas encore réussi à préparer l'acide taurocholique complétement pur; tel qu'on l'a obtenu jusqu'à présent, il se présente sous forme de fines aiguilles soyeuses, qui, à l'air, tombent très-rapidement en déliquescence, et qui, desséchées sous l'éther, se transforment en une masse amorphe transparente. La solution alcoolique évaporée laisse une masse blanche, amorphe, offrant une saveur très-amère, et qui ne se laisse pulvériser que difficilement. L'acide taurocholique est soluble dans l'eau et dans l'alcool, insoluble dans l'éther. Les solutions alcooliques de l'acide taurocholique dévient *à droite* le plan de polarisation de la lumière (la rotation spécifique est égale à environ +25°) et ont, comme les solutions aqueuses, une réaction acide. Si l'on chauffe l'acide taurocholique sur une lame de platine, il se boursoufle, brunit, prend feu et brûle avec une flamme fuligineuse. Le charbon brûle sans laisser de cendres.

Si à l'état pulvérulent on l'expose pendant longtemps à l'air, il ne se dissout pas plus complétement dans l'eau; même en solution aqueuse, il se décompose promptement, et de la solution alcoolique il se sépare de la *taurine* au bout d'un certain temps.

L'acide taurocholique, bouilli avec des *acides minéraux*, se décompose en *taurine* et *acide choloïdique;* traité pendant longtemps à l'ébullition avec des *alcalis*, il se dédouble en *taurine* et *acide cholique* (voyez ce corps).

Avec l'*acide sulfurique* et une *solution de sucre*, il donne la coloration rouge pourpre plusieurs fois mentionnée.

L'acide taurocholique forme des sels avec les bases.

[1] La formule et la composition centésimale ne sont pas déterminées par analyse, mais par calcul synthétique.

Les combinaisons de l'acide taurocholique avec les alcalis sont toutes facilement solubles dans l'alcool et dans l'eau, mais insolubles dans l'éther. Elles n'exercent aucune réaction sur les couleurs végétales, et sont assez hygroscopiques. *Abandonnées pendant longtemps en contact avec de l'éther, elles se transforment dans toute leur masse en cristaux offrant une disposition rayonnée.* Leurs solutions aqueuses ont une saveur amère un peu sucrée. Abandonnées à l'air, elles ne s'altèrent pas, si elles sont tout à fait pures.

Chauffés, les taurocholates alcalins fondent et brûlent avec une flamme éclairante et fuligineuse.

1. La solution aqueuse des taurocholates n'est pas décomposée par les *acides*.

2. Les *alcalis caustiques* y produisent un précipité ; mais il n'en est pas de même avec les *sulfates alcalins* et les *chlorures métalliques*.

3. L'*acétate basique de plomb* et l'*ammoniaque* produisent un précipité emplastique, qui est soluble dans l'eau bouillante, mais qui se dissout encore plus facilement dans l'alcool bouillant. Un excès du réactif redissout également le précipité. Les taurocholates alcalins ne sont pas précipités par l'*acétate neutre de plomb*.

4. Les solutions des taurocholates sont aussi précipitées par le *protochlorure d'étain* et l'*azotate de protoxyde de mercure*; mais elles ne le sont pas par les *sels d'argent*, de *cuivre*, de *baryum*, de *calcium* et de *magnésium*. Le *perchlorure de fer* donne un précipité facilement soluble dans un excès du réactif.

5. Si l'on abandonne pendant longtemps à elle-même, à une température moyenne, après y avoir ajouté un peu de mucus, une solution d'un taurocholate alcalin, elle se décompose. L'*acide acétique* produit alors un précipité emplastique d'*acide choloïdique*, ou, suivant le degré de décomposition, d'*acide cholique* (voyez ce dernier), et de la *taurine* reste en solution dans le liquide. La bile purifiée, c'est-à-dire débarrassée de mucus, de matières grasses et colorantes, éprouve elle-même cette décomposition après addition d'un ferment, et la bile, telle qu'elle sort de la vésicule, présente le même phénomène.

Préparation. — La bile du chien paraît être la plus convenable pour la préparation de l'acide taurocholique. On évapore le liquide, on épure le résidu par l'alcool, on décolore par le charbon animal, on évapore de nouveau à sec au bain marie, on reprend le résidu avec un peu d'alcool absolu et on mélange avec beaucoup d'éther; le dépôt qui se forme, et qui devient peu à peu cristallin, est dissous dans l'eau après décantation de l'éther. La solution est précipitée par l'*acétate basique de plomb* et un peu d'*ammoniaque*, le précipité lavé est bouilli avec de l'alcool absolu et filtré bouillant; le liquide filtré est traité par l'hydrogène sulfuré, le sulfure de plomb précipité est séparé par filtration, le liquide évaporé à un petit volume à une douce température, et l'acide taurocholique est précipité par un grand volume d'éther (*Parke*).

Recherche. — D'après la méthode indiquée pour extraire l'acide taurocho-

lique, méthode qui d'ailleurs ne donne pas un produit chimiquement pur, on comprend facilement que la préparation de cet acide, appliquée à sa recherche, est très-compliquée, et qu'en outre elle ne peut être employée que lorsqu'on dispose de grandes quantités de matière. S'il s'agit de décider la question de savoir si la bile d'un animal ou un liquide renfermant de la bile contient de l'acide taurocholique, on a un moyen plus simple pour résoudre ce problème dans la manière dont se comporte cet acide en présence des *sels de plomb* et dans son mode de décomposition. Si après que la bile en question, ou le liquide contenant de la bile a été précipité par l'*acétate neutre de plomb*, on obtient encore un précipité avec l'*acétate basique de plomb*, cette réaction fait présumer la présence de l'acide taurocholique. Mais cette présomption devient une certitude, si la bile essayée, *bouillie pendant longtemps avec des acides*, donne de l'*acide choloïdique* et de la *taurine*, et si elle fournit ces mêmes produits de décomposition lorsqu'on l'abandonne pendant longtemps à elle-même à une température moyenne, après l'avoir additionnée d'un peu de mucus ou d'un autre corps capable de provoquer la fermentation. La taurine est si bien caractérisée par sa forme cristalline qu'au microscope elle peut encore être reconnue avec assez de certitude, lorsqu'on n'en a que de très-faibles quantités. La découverte de la taurine n'est une preuve de la présence de l'acide taurocholique, que parce qu'elle ne peut prendre naissance qu'aux dépens d'un *acide biliaire sulfuré*. Aussi peut-on dans une bile purifiée, débarrassée de sulfates, admettre l'acide taurocholique, lorsque la recherche du soufre dans ce liquide a démontré la présence de cet élément.

Dans le § 117, on indiquera comment il faut procéder pour préparer et rechercher la taurine.

§ 99.

ACIDES DE LA LA BILE DU PORC ET DE LA BILE D'OIE.

La bile du porc renferme deux acides particuliers, bien que très-analogues aux acides précédemment décrits : l'*acide hyoglycocholique* et l'*acide hyotaurocholique;* la bile de l'oie contient l'*acide chénotaurocholique.*

L'*acide hyoglycocholique*, $C^{54}H^{43}AzO^{10}$, est une masse blanche, résineuse, fondant dans l'eau bouillante, facilement soluble dans l'alcool, mais insoluble dans l'eau et dans l'éther. Avec le *sucre* et l'*acide sulfurique*, il donne la même coloration violet pourpre que les autres acides biliaires. Lorsqu'on le traite par des acides et des alcalis, il se dédouble en acide *hyocholique*, $C^{50}H^{40}O^{8}$, et en *glycocolle.* Les hyoglycocholates sont tous amorphes. Les sels alcalins sont solubles dans l'eau, mais ils sont précipités de leurs dissolutions par les solutions salines concentrées, par celle du sulfate de soude notamment.

L'*acide hyotaurocholique*, $C^{54}H^{45}AzS^{2}O^{12}$(?), a encore été peu étudié; on ne l'a pas

encore préparé à l'état pur. Il se dédouble facilement en *acide hyocholique* et *taurine*, il offre par conséquent beaucoup d'analogie avec l'acide taurocholique.

L'*acide chénotaurocholique*, $C^{58}H^{51}AzS^{2}O^{14}$ (?), est aussi imparfaitement connu. Il se dédouble facilement, avec absorption d'eau, en *acide chénocholique*, $C^{54}H^{44}O^{8}$, et en *taurine*. Tel qu'il a été obtenu jusqu'à présent, il forme une masse amorphe jaunâtre, soluble dans l'eau et dans l'alcool. Avant de se dissoudre dans l'eau, l'acide chénotaurocholique se gonfle comme la gomme. Les *acides minéraux* précipitent de l'acide chénotaurocholique de la dissolution. L'*acétate basique de plomb* produit immédiatement un précipité dans la solution, avec l'*acétate neutre*, la précipitation n'a lieu qu'au bout de quelque temps.

§ 100.

ACIDE CHOLIQUE. ACIDE CHOLALIQUE.

Composition centésimale : carbone 70.59, hydrogène 9.80, oxygène 19.61.
Formule : $C^{48}H^{40}O^{10}$.

État naturel : C'est un produit du dédoublement des acides glycocholique et taurocholique sous l'influence des acides, des alcalis et des ferments. Il se trouve en petite quantité dans le canal intestinal et dans les excréments de l'homme, du bœuf et du chien, dans l'urine ictérique (*Hoppe-Seyler*).

L'acide cholique ou cholalique se présente en cristaux tétraédriques parfaitement limpides, transparents, très-friables, devenant promptement opaques à l'air et qui peuvent être facilement réduits en une poudre d'un blanc éclatant. Il possède une saveur d'abord très-amère, et ensuite un peu sucrée ; il est peu soluble dans l'eau, facilement soluble dans l'alcool chaud et dans 27 parties d'éther. En solution alcoolique il cristallise avec 5 équiv. d'eau dans des formes qui appartiennent au système quadratique. Il se présente en octaèdres tétragonaux ou plus souvent en tétraèdres. L'acide cristallisé dans l'éther forme des tables rhombiques qui contiennent 2 équiv. d'eau. Ses solutions dévient *à droite* le plan de la lumière polarisée ; le pouvoir rotatoire spécifique de la solution alcoolique de l'acide $= +55°,5$, celui du sel de sodium $+31°,40$. La solution alcoolique rougit le tournesol, chasse l'acide carbonique des carbonates alcalins et est précipitée par l'eau. Chauffé sur une lame de platine, il brunit, fond, brûle en dégageant des vapeurs offrant une odeur d'encens et ne laisse pas de cendres. Chauffé au-dessus de 195°, il se transforme, avec perte d'un équivalent d'eau, en *acide choloïdique*, et à 295° il se change en *dyslisine*. Il se convertit également en acide choloïdique et dyslisine, quand on le fait bouillir avec de l'*acide chlorhydrique*.

L'*acide azotique fumant*, distillé avec de l'acide cholique, donne de l'acide caprique, de l'acide caprylique et de l'acide cholestérique.

En présence du *sucre* et de l'*acide sulfurique*, l'acide cholique se comporte comme les autres acides biliaires.

Les cholates ont une saveur amère avec un arrière-goût sucré, quelques-uns sont cristallisables. Les cholates alcalins et le cholate de baryte sont

solubles dans l'eau, mais les autres sels y sont insolubles. Ils se dissolvent tous dans l'alcool.

Funke représente, dans son atlas (pl. VIII, fig. 4), les formes cristallines microscopiques de l'acide cholique.

Préparation. — La méthode la plus simple est la suivante : on fait bouillir pendant 12 ou 24 heures avec de l'*eau de baryte* saturée, les précipités produits par l'éther dans la solution alcoolique de la bile ; ou bien on fait bouillir avec de l'eau de baryte saturée la bile elle-même préalablement purifiée. Le *sel de baryte* formé est décomposé par l'*acide chlorhydrique*, et pour purifier l'acide lavé avec de l'eau, on le fait cristalliser plusieurs fois dans l'alcool. Pour extraire l'acide cholique de la bile *putréfiée*, au moment où il s'y trouve contenu, on précipite par l'*acide acétique* et on purifie par cristallisations répétées dans l'alcool le précipité d'abord emplastique, et qui devient ensuite solide et pulvérulent.

Recherche. — L'acide cholique ne peut être confondu qu'avec les autres acides biliaires, avec l'acide choloïdique et l'acide glycocholique notamment. Mais il se distingue de l'acide choloïdique en ce qu'il est cristallisable, et de l'acide glycocholique par sa forme cristalline, parce qu'il ne renferme pas d'azote et parce qu'il se dissout dans l'éther, dans lequel les autres acides biliaires sont presque tout à fait insolubles. Enfin les autres acides biliaires (excepté l'acide choloïdique) donnent des produits de décomposition azotés : taurine, glycocolle, ammoniaque.

L'*acide hyocholique*, $C^{50}H^{40}O^{8}$, qui est analogue à l'acide cholique, prend naissance lorsqu'on traite les acides hyoglycocholique et hyotaurocholique par les acides et les alcalis. Cet acide, qui ne cristallise que difficilement en petits mamelons, est soluble dans l'alcool et dans l'éther, et ne donne des sels solubles qu'avec les alcalis. Il est encore peu étudié.

Acide chénocholique, $C^{54}H^{44}O^{8}$. Il prend naissance quand on traite l'acide chénotaurocholique avec des alcalis et des acides; comme le précédent, il n'est encore que peu connu. Il est difficilement cristallisable et peu soluble dans l'eau et dans l'éther. Son sel de baryum est cristallisable.

§ 101.

APPENDICE AUX ACIDES BILIAIRES.

Acide choloïdique, $C^{48}H^{38}O^{8}$. — C'est une masse résineuse amorphe, se ramollissant dans l'eau bouillante, insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'éther, facilement soluble dans l'alcool. Avec le *sucre* et l'*acide sulfurique*, il donne la réaction des acides biliaires, et lorsqu'on le traite par l'*acide azotique*, il fournit les mêmes produits que l'acide cholique. Ses sels sont également amorphes.

Il se forme pendant la putréfaction de la bile, lorsqu'on chauffe l'acide cholique à 200°, et lorsqu'on fait bouillir ce dernier avec de l'acide chlorhydrique. Il paraît exister dans l'intestin et dans les excréments.

Dyslisine, $C^{48}H^{36}O^{6}$. — Cette substance se forme lorsqu'on fait bouillir de la bile pendant longtemps, ou lorsqu'on traite l'acide choloïdique par l'acide chlorhydrique, ainsi que lorsqu'on le chauffe à 295°. C'est une résine neutre insoluble dans l'alcoo

et dans l'eau, peu soluble dans l'éther. Avec l'*acide sulfurique* et le *sucre*, elle donne la réaction des acides biliaires.

Acide lithofellique, $C^{40}H^{36}O^{8}$. — C'est un élément de certains bézoards orientaux (concrétions de la panse de différentes espèces de chèvres) et probablement un produit de décomposition des acides biliaires. — Il se présente sous forme de petits prismes incolores à six pans, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, d'une saveur amère. Lorsqu'on le chauffe, il commence par fondre, puis se décompose. La solution dévie faiblement *à droite* le rayon de la lumière polarisée. Avec le *sucre* et l'*acide sulfurique*, il donne la réaction des acides biliaires.

Les sels alcalins sont solubles dans l'eau.

[*Glycocolle*, $C^{4}H^{5}AzO^{4}$.— Le glycocolle n'a pas encore été trouvé à l'état libre dans l'organisme. En combinaison avec l'acide cholalique, il forme l'acide glychocolique ; avec l'acide hyocholique, l'acide hyoglycocholique ; avec l'acide benzoïque, l'acide hippurique. En outre il se produit, dans la décomposition de la gélatine, par les acides minéraux et les alcalis, de l'éponge, par l'acide sulfurique, et dans la décomposition des acides glycocholique, hyoglycocholique et hippurique.

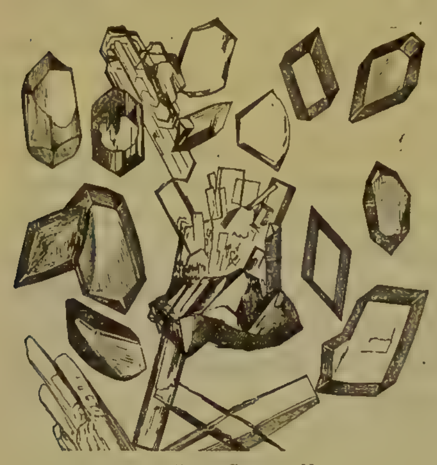


Fig. 65. — Glycocolle.

Il forme de gros cristaux incolores et transparents (fig. 65), inaltérables à l'air, d'une saveur sucrée, fondant à 17° et se décomposant à une température plus élevée. Il est soluble dans l'eau et l'alcool étendu, insoluble dans l'alcool absolu et l'éther. La solution aqueuse a une réaction neutre. Il se combine avec les bases, les acides et les sels. L'eau de baryte le décompose en acides carbonique, méthylamine et ammoniaque. Si l'on chauffe le glycocolle avec une lessive de soude concentrée, le liquide dégage de l'ammoniaque et prend une coloration rouge feu, qui disparaît sous l'influence d'un chauffage prolongé.]

§ 102.

RECHERCHE DE LA BILE DANS LES LIQUIDES ANIMAUX.

Dans différents états pathologiques du corps humain il se trouve fréquemment de *petites quantités de bile*, c'est-à-dire d'acides biliaires proprement dits, dans les liquides animaux, où à l'état normal, on ne peut en découvrir des traces, par exemple dans le sang, dans d'autres liquides séreux, dans l'urine, etc.

Pour rechercher dans ce cas la présence des acides biliaires, recherche qui peut avoir une grande importance, au point de vue du diagnostic, nous ne connaissons pas de moyen plus sûr que la *réaction de Pettenkofer*, c'est-à-dire la coloration rouge pourpre magnifique que produisent le sucre et l'acide sulfurique avec tous les acides biliaires sans exception, et, en observant toutes précautions nécessaires, cette réaction donne des résultats certains, même lorsque les liquides essayés ne contiennent que des traces de bile.

Mais lorsqu'on a à rechercher des acides biliaires dans des liquides animaux, il est tout à fait indispensable d'éliminer les *corps albuminoïdes* et les *matières grasses*, parce que avec le sucre et l'acide sulfurique ces substances donnent une coloration analogue à celle que produit la bile. — Il faut aussi éloigner autant que possible les matières colorantes et extractives, parce qu'elles nuisent beaucoup à la netteté des phénomènes de coloration, et peuvent par suite donner facilement lieu à des erreurs. Le procédé le plus sûr, mais qui ne convient il est vrai que quand la quantité des acides biliaires n'est pas trop faible, consiste à précipiter ces acides par l'acétate basique de plomb et un peu d'ammoniaque ; on dissout ensuite les sels de plomb dans l'alcool bouillant, on transforme ceux-ci en sels de sodium par le carbonate de ce métal, on précipite par l'éther les combinaisons sodiques dissoutes dans l'alcool, et l'on emploie les dépôts ainsi obtenus pour produire les réactions.

1. *Recherche des acides biliaires dans l'urine.* — Au bain-marie on évapore presque à siccité des quantités aussi grandes que possible de l'urine à essayer, on épure le résidu par l'alcool, on filtre, on évapore de nouveau au bain-marie à siccité le liquide alcoolique filtré, on reprend par l'alcool absolu (pour éliminer les chlorures, etc.), on évapore de nouveau, on reprend le résidu par un peu d'eau, on filtre et on mélange le liquide filtré avec de l'acétate basique de plomb et de l'ammoniaque, tant qu'il se produit un précipité ; lorsque ce dernier s'est complétement déposé, on le rassemble sur un filtre, on le lave bien avec de l'eau, on le comprime avec le filtre entre des feuilles de papier buvard et on le fait ensuite bouillir avec de l'alcool, dans lequel se dissolvent les sels plombiques des acides biliaires ; on filtre le liquide bouillant, on ajoute un peu d'une solution de carbonate de soude, on évapore à sec au bain-marie, on traite de nouveau le résidu par l'alcool bouillant, qui dissout *les sels de sodium des acides biliaires formés par double décomposition*, on évapore à un petit volume l'extrait alcoolique filtré, on le mélange avec un excès d'éther et on laisse reposer jusqu'à ce qu'il se soit formé un dépôt résineux. On décante ensuite l'éther, on reprend le dépôt par l'eau, on filtre si c'est nécessaire, et l'on produit maintenant avec cette solution la réaction de *Pettenkofer*. La solution est introduite dans un petit tube d'essai et mélangée avec deux ou trois gouttes d'une solution de sucre (1 partie de sucre pour 4 parties d'eau). Cela fait, on ajoute goutte à goutte avec précaution de l'acide sulfurique concentré pur, *exempt notamment d'acide sulfureux ;* il faut bien faire attention à ce que la température du mélange ne s'élève pas beaucoup au-dessus de 100° par une addition trop rapide de l'acide. *Si le liquide renferme des acides biliaires, il se troublera d'abord, puis deviendra limpide et jaune, et bientôt après rouge cerise pâle, rouge carmin foncé et enfin violet pourpre magnifique.* Si la réaction indiquée ne se manifeste pas immédiatement, il ne faut pas encore conclure à l'absence des acides biliaires, mais laisser reposer le tube et attendre quelque temps, parce que la coloration mentionnée, notamment lorsque l'acide a été ajouté avec trop

de précautions, ne se produit souvent qu'au bout de quelques minutes et même après un temps plus long.

Si l'on a des raisons pour supposer que le liquide à essayer ne renferme que des *traces* d'acides biliaires, on procède comme il suit.

Dans une petite capsule on évapore, jusqu'à ce qu'il ne reste plus que quelques gouttes, la solution aqueuse du précipité produit par l'éther ; on ajoute ensuite quelques gouttes d'acide sulfurique *étendu* pur (4 parties d'eau pour 1 partie d'hydrate d'acide sulfurique) et une *trace* (tout au plus une goutte) de *solution sucrée* et on évapore sur une toute petite flamme à une très-douce chaleur; la réaction se manifeste maintenant avec une très-grande netteté, même si la quantité des acides biliaires ne dépasse pas 6/100 de milligramme (*Neukomm*).

Le procédé suivant convient aussi pour la recherche des acides biliaires dans l'urine :

On acidifie l'urine avec un peu d'*acide sulfurique*, on agite avec de la *benzine*, on décante celle-ci, on neutralise avec de l'ammoniaque et on agite maintenant avec soin avec de l'*alcool amylique*, qui dissout les acides biliaires présents. On décante avec précaution l'alcool amylique, lorsqu'il s'est déposé limpide, on l'évapore, on reprend le résidu avec un peu d'eau, on filtre et avec la solution on produit la réaction de *Pettenkofer* (*Dragendorff*). La méthode est sensible, mais l'alcool amylique ne se dépose limpide que très-lentement, ce qui est un inconvénient.

Si l'urine contient de l'albumine, il faut d'abord l'éliminer par coagulation au moyen de l'acide acétique.

2. *Recherche de la bile dans le sang et les liquides séreux.* — Lorsqu'on a à rechercher des acides biliaires dans le sang, dans des exsudations séreuses, dans les matières vomies, etc., il est absolument nécessaire d'éliminer les matières albumineuses et grasses qui s'y rencontrent si abondamment. On chauffe à l'ébullition les liquides en question (lorsqu'il s'agit du sang, on opère sur le sérum), après y avoir ajouté quelques gouttes d'acide acétique et les avoir étendus d'eau, si c'est nécessaire; les matières albumineuses sont ainsi coagulées ; on filtre, on épuise le résidu par l'alcool à 0,85, on évapore à sec au bain-marie le liquide alcoolique filtré, on reprend le résidu avec un peu d'eau, on filtre, on précipite le liquide filtré par l'acétate de plomb et l'ammoniaque, et pour le reste on procède exactement comme il a été dit en 1.

Enfin, s'il s'agit de rechercher la bile dans des substances solides ou demi-liquides, dans les *excréments* par exemple, on peut aussi épuiser ces matières par l'alcool et procéder comme précédemment. Cependant il sera quelquefois convenable de dessécher préalablement la substance au bain-marie, avant de la traiter par l'alcool, etc.

Pour distinguer la coloration rouge que donnent le sucre et l'acide sulfurique dans les solutions des acides biliaires de celle qui est produite par les mêmes réactifs dans la solution des matières albuminoïdes, on peut se servir du *spectroscope*. Si devant

la fente de cet appareil on place une solution rougie par des acides biliaires, et étendue avec de l'acide acétique, si c'est nécessaire, on voit, lorsque la solution est moyennement concentrée, *quatre* bandes d'absorption : la première à gauche, de E, près F, la seconde entre D et E, la troisième près de D, et la quatrième en D. Lorsque la concentration est moindre, on aperçoit nettement la bande en E, plus faiblement celle entre D et E, tandis que les deux autres sont très-peu apparentes. La solution rouge cerise produite par des matières albuminoïdes, ne montre au spectroscope qu'*une* bande d'absorption entre E et F. Une pareille solution n'offre pas de dichroïsme, ce que fait la solution rougie par des acides biliaires (*Koschlakoff et Bogomoloff*). Si précieux que soient ces caractères, ils ne sont pas cependant d'une application pratique, parce qu'ils nécessitent, pour être mis en évidence, des quantités de liquide que l'on n'a pas toujours à sa disposition.

En exécutant ces réactions il faut se rappeler qu'elles ne permettent de découvrir que les acides proprement dits existant tout formés dans la bile et leurs sels, ainsi que les acides produits par leur décomposition (acide cholalique et choloïdique), mais non la taurine, les pigments biliaires et la cholestérine, substances qui ne donnent pas la coloration mentionnée précédemment. Comme il arrive souvent que les médecins tombent dans cette erreur, et que notamment ils admettent l'absence des pigments biliaires, lorsqu'un liquide ne donne pas avec le sucre et l'acide sulfurique la coloration indiquée, nous ferons de nouveau souvenir que *les acides biliaires proprement dits ne peuvent être découverts que par le sucre et l'acide sulfurique*, mais qu'ils manquent généralement dans l'ictère, affection dans laquelle les différents liquides animaux renferment de grandes quantités de pigments biliaires. La recherche de ces derniers sera indiquée plus loin.

Recherche de chaque acide biliaire en particulier, leur séparation. — Il n'arrivera que rarement que la quantité des acides biliaires contenus dans un liquide animal sera assez considérable pour résoudre par d'autres expériences la question de savoir quels sont les acides biliaires qui sont présents. Dans le cas où l'on aura une quantité suffisante de matière pour répondre à cette question, on pourra procéder comme il suit :

Lorsque par les réactions indiquées on s'est assuré de la présence des acides biliaires en général, on dissout dans l'eau le dépôt des sels à acides biliaires produit par l'éther dans leur solution alcoolique et l'on précipite par l'*acétate neutre de plomb*, qui sépare l'*acide cholalique* et l'*acide glycocholique*, tandis que l'*acide taurocholique* reste en dissolution.

On filtre et on mélange le liquide filtré avec de l'*acétate basique de plomb* et de l'*ammoniaque;* du *taurocholate de plomb* est ainsi précipité. Les précipités plombiques sont ensuite traités séparément par l'alcool bouillant et transformés en sels sodiques (voyez page 203). Le glycocholate et le cholate de soude, précipités par l'éther de leur solution alcoolique, se transforment très-promptement en un amas de cristaux.

Si, examinés au microscope ou à la loupe, les cristaux offrent la forme de prismes à six pans avec une seule face de troncature très-oblique, et si

leur solution aqueuse donne avec le sucre et l'acide sulfurique la réaction de la bile, la présence de l'*acide glycocholique* n'est pas douteuse. Pour déterminer si à côté de l'acide glycocholique il y a aussi d'autres acides, on mélange avec de l'acide sulfurique la masse séparée par l'éther et on traite par l'éther, qui dissout l'acide cholalique, s'il est présent, tandis que l'acide choloïdique et l'acide glycocholique (ce dernier en majeure partie) restent non dissous. Dans l'extrait éthéré on reconnaît l'*acide cholalique* à sa forme cristalline et à celle de son sel barytique, qui donne de fines aiguilles, soyeuses, offrant souvent une disposition rayonnée et se dissolvent très-facilement dans l'eau bouillante et l'alcool. On reconnaît l'*acide choloïdique* à son aspect résineux et à la propriété que possède la solution aqueuse de ses combinaisons d'être décomposées par les acides, qui en séparent l'acide choloïdique à l'état résineux.

Dans le précipité produit par l'acétate basique de plomb et l'ammoniaque, on essaye de découvrir l'*acide taurocholique ;* dans ce but, on transforme le sel plombique en sel sodique comme on l'a dit précédemment, on précipite ce dernier de sa solution alcoolique, et on le fait bouillir pendant environ six heures avec de l'*eau de baryte* saturée à l'ébullition, qui dédouble l'acide en *taurine* et *acide cholalique.* On filtre le liquide bouillant, on fait passer dans le liquide filtré un courant d'acide carbonique, on filtre pour séparer le carbonate de baryum, du liquide filtré on précipite l'acide cholalique par l'acide chlorhydrique, on élimine par l'acide sulfurique la baryte restée en solution, l'acide sulfurique par ébullition avec de l'hydrate d'oxyde de plomb et le plomb dissous par l'hydrogène sulfuré ; on évapore au bain-marie et on traite le résidu par l'alcool qui laisse la *taurine* non dissoute.

§ 103.

ACIDE INOSIQUE.

Composition centésimale : carbone 32.79, hydrogène 3.82, azote 15.30, oxygène 48.09.
Formule : $C^{20}H^{14}Az^{4}O^{22}$.

L'acide inosique n'a été trouvé jusqu'à présent que dans le liquide musculaire et seulement en très-petite quantité.

C'est un liquide sirupeux, que l'alcool transforme en une masse solide, dure mais non cristalline ; il est soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool, et dans l'éther, il rougit fortement le tournesol, et il a une saveur agréable de bouillon de viande ; il se décompose lorsqu'on le chauffe, et partiellement quand on fait bouillir sa solution.

L'acide inosique se combine avec les bases et donne des sels ; les inosates alcalins sont cristallisables, solubles dans l'eau, et, chauffés sur une lame de platine, ils répandent une odeur forte et agréable de viande rôtie.

L'*inosate de baryum*, $C^{10}H^{12}Ba^{2}Az^{4}O^{22}$, cristallise en lamelles brillantes comme l'argent et est peu soluble dans l'eau froide, plus facilement dans l'eau bouillante.

Recherche. — En présence de la connaissance encore imparfaite de cet acide, elle ne peut être basée que sur l'analyse élémentaire du *sel de baryum* ou d'un autre sel dont la composition soit connue.

L'inosate de baryum renferme 30,51 de baryte. Relativement à la préparation de l'acide avec le liquide musculaire, nous renvoyons à la partie spéciale de cet ouvrage.

§ 104.

ACIDE SULFOCYANHYDRIQUE.

Composition centésimale : carbone 20.33, hydrogène 1.69, azote 23.72, soufre 54.26. *Formule :* C^2AzS^2H.

État naturel : Il a été trouvé sous forme de sulfocyanure de sodium dans la salive de l'homme, du chien et du cheval.

Le sulfocyanure de sodium, ainsi que les autres sulfocyanures solubles, sont colorés en rouge sang par les *sels de peroxyde de fer;* les acides formique, acétique et méconique donnent une coloration semblable avec les mêmes réactifs. Mais si l'on fait bouillir les solutions rougies avec des chlorures alcalins, elles se décolorent complétement, si la coloration est produite par de l'acétate ou du formiate de fer, et il n'en est pas de même si elle tient à la présence de sulfocyanure de fer; en outre, les sels de peroxyde de fer ne décomposent pas le *ferricyanure de potassium* (prussiate rouge de potasse), mais une solution de sulfocyanure de fer précipite du bleu de Berlin des solutions de ferricyanure de potassium en dégageant de l'acide cyanhydrique.

Recherche. — Comme le sulfocyanure de sodium ne paraît pas être un élément constant de la salive, et qu'il y manque dans certaines maladies, la constatation de la présence ou de l'absence de cette substance dans la salive peut être faite par le chimiste.

Lorsqu'on veut procéder à cette recherche, il faut opérer comme il suit, pour arriver à un résultat tout à fait certain : On évapore à sec la salive fraîche, on épuise le résidu avec de l'alcool concentré, on évapore de nouveau la solution et l'on reprend le résidu par l'eau. Avec cette solution neutre et exempte de sulfates, on effectue les réactions suivantes :

1. A un échantillon du liquide on ajoute une solution de *perchlorure de fer neutre ;* s'il se produit une coloration *rouge sang*, on fait bouillir pendant quelque temps, après addition d'un peu de chlorure d'ammonium : s'il n'y a pas de décoloration, cela indique la présence du sulfocyanogène.

2. On rougit un deuxième échantillon du liquide avec un peu de perchlorure de fer et on ajoute un peu d'une solution de *ferricyanure de potassium ;* si au bout de peu de temps et à froid il se forme du bleu de Berlin, c'est une nouvelle preuve de la présence du sulfocyanogène.

3. Enfin, on peut chauffer à l'ébullition un troisième échantillon avec un peu de chlorate de potasse et ajouter un peu d'acide chlorhydrique. Le

soufre du sulfocyanogène est ainsi transformé en acide sulfurique, et maintenant le *chlorure de baryum* produit dans le liquide un précipité de sulfate de baryte.

4. On fait bouillir un quatrième échantillon avec de l'*acide sulfurique* et on tient au-dessus des tubes une petite bande de papier non collé imbibé avec une solution de plomb : s'il y a des sulfocyanures, la bande de papier sera brunie par suite de dégagement d'hydrogène sulfuré.

SIXIÈME GROUPE

AMIDES, AMIDO-ACIDES ET BASES ORGANIQUES QUI SE RENCONTRENT DANS LE RÈGNE ANIMAL OU QUI DÉRIVENT DES SUBSTANCES ANIMALES.

§ 105.

URÉE.

Composition centésimale : carbone 20.00, hydrogène 6.67, azote 46.67, oxygène 26.66.
Formule : $C^2H^4Az^2O^2$.

État naturel : L'urée est le principal élément de l'urine de l'homme et des mammifères carnivores; on la trouve aussi dans l'urine des herbivores, des oiseaux et de quelques reptiles. Elle est, en outre, contenue en petite quantité dans le sang des individus à l'état de santé, dans le chyle, la lymphe, le liquide amniotique, dans les humeurs vitreuse et aqueuse de l'œil. A l'état pathologique elle se trouve quelquefois en grande quantité dans le sang, dans les exsudations hydropiques, dans les matières vomies (dans l'urémie), la salive, les calculs biliaires et la bile, enfin dans la sueur. On l'a en outre rencontrée dans tous les organes des plagiostomes et dans le liquide alcalin sécrété par les glandes cutanées du *Bufo cinereus*.

A l'état pur, l'urée se présente sous forme de prismes à quatre faces, blancs, demi-transparents, soyeux et striés, dont les extrémités sont très-régulièrement terminées par une ou deux surfaces obliques.

Voyez *Funke*, Atlas, pl. III, fig. 1 : *Robin* et *Verdeil*, Atlas, pl. XXIX, fig. 3, et pl. XXX, fig. 1, 2, 3, 4.

Lorsque sa cristallisation est troublée ou trop rapide, l'urée forme de fines aiguilles blanches. Elle est inodore, elle a une saveur fraîche et amère, analogue à celle du salpêtre, et elle est inaltérable à l'air. Elle se dissout facilement dans l'eau et dans l'alcool, mais elle est peu soluble dans l'éther (exempt d'alcool) et dans les huiles volatiles. Sa solution aqueuse est sans action sur les couleurs végétales. Si la solution est étendue, l'urée s'y décompose avec le temps. Chauffée seulement à 100°, elle dégage de l'ammo-

niaque; lorsqu'on la chauffe sur une lame de platine, elle fond, dégage beaucoup d'ammoniaque, et, si on chauffe plus fortement, il reste une poudre terreuse, qui brunit et finit par brûler facilement et complètement. Si, au contraire, l'action de la chaleur est conduite avec précaution, il se forme, suivant l'intensité et la durée du chauffage, plusieurs produits de décomposition bien caractérisés, parmi lesquels on trouve de l'*acide cyanurique* et de l'*acide cyanique*.

1. Les *acides minéraux forts* et les *hydrates alcalins* décomposent l'urée, avec absorption de 4 équiv. d'eau, en *acide carbonique* et *ammoniaque :* $C^2H^4Az^2O^2 + 4HO = (AzH^4O)^2 + C^2O^4$.

2. Une solution aqueuse d'urée éprouve cette même décomposition, lorsqu'on y ajoute des *substances organiques* putrescibles, et la transformation se produit également pendant la putréfaction de l'urine sous l'influence du mucus qui agit comme ferment (et peut-être aussi des substances extractives azotées) (fermentation de l'urine).

3. Si l'on met de l'urée en contact avec de l'*acide azoteux*, elle se décompose en eau, azote et acide carbonique ($C^2H^4Az^2O^2 + 2AzO^3 = C^2O^4 + 4Az + 4HO$). Sur cette réaction est basée une méthode de dosage de l'urée.

4. Le *chlore* la décompose en azote, acide carbonique et acide chlorhydrique.

5. Le *brome* et l'*hypobromite de sodium* agissent d'une manière analogue.

6. Si à une solution aqueuse d'urée on ajoute de l'*azotate d'argent* et si l'on chauffe, il se sépare un précipité blanc de *cyanate d'argent* un peu soluble dans l'eau bouillante ; la solution contient de l'azotate d'ammoniaque.

L'urée se combine avec des bases, des acides et des sels.

Parmi ses combinaisons nous mentionnerons les suivantes :

1. *Azotate de bioxyde de mercure et d'urée.* — Si l'on mélange une solution d'urée avec de l'azotate de bioxyde de mercure, il se produit un précipité blanc floconneux, qui offre une composition variable suivant la concentration du liquide. On obtient ainsi les combinaisons :

$C^2H^4Az^2O^2,\ 2HgO,\ AzO^5.$
$C^2H^4Az^2O^2,\ 3HgO,\ AzO^5.$
$C^2H^4Az^2O^2,\ 4HgO,\ AzO^5.$

Si à une solution étendue d'urée on ajoute peu à peu une solution également étendue d'azotate de bioxyde de mercure, et si l'on neutralise de temps en temps l'acide libre du mélange avec du carbonate de soude, on obtient des précipités de composition variable. Mais, si l'on continue l'addition du sel de mercure et du carbonate de soude jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de précipité, il arrive un moment où l'addition du carbonate de soude communique au précipité la coloration jaune de l'*azotate basique de bioxyde de mercure.* A cette période toute l'urée est précipitée et le précipité contient 1 équiv. d'urée pour 4 équiv. de bioxyde de mercure. Une méthode de dosage de l'urée est basée sur cette réaction.

L'urée n'est pas précipitée par la *solution de sublimé.* Aussi lorsqu'une

solution d'urée contient des chlorures alcalins, l'*azotate de bioxyde de mercure* ne produit pas tout d'abord de précipité dans la dissolution, parce que l'azotate de bioxyde de mercure forme, avec le chlorure alcalin, un azotate de la base alcaline et du sublimé; mais lorsque le chlorure alcalin est complétement décomposé, il se produit un précipité. Sur ces réactions repose le dosage du chlorure de sodium dans l'urine.

L'*azotate*, l'*oxalate* et le *phosphate d'urée* sont les combinaisons les plus importantes de l'urée avec les *acides*.

2. *Azotate d'urée*, $C^2H^4Az^2O^2 + AzO^6H$. — On l'obtient lorsque à une solution concentrée d'urée pure on ajoute de l'acide azotique pur modérément concentré et qu'on refroidit le mélange. L'azotate d'urée se sépare sous forme de lamelles, ou d'écailles blanches, brillantes, ou lorsque la séparation a lieu lentement il se dépose en cristaux nettement prismatiques. Lorsque, sous le microscope, on met en contact de l'urée et de l'acide azotique on aperçoit d'abord des octaèdres rhombiques obtus, dont les angles des pointes ont *constamment* 82°; ces octaèdres donnent naissance à des tables rhombiques et hexagonales, dont les angles aigus ont également 82°. Ces cristaux sont isolés ou superposés (fig. 66). *Robin* et *Verdeil* donnent, dans leur Atlas, de très-bonnes gravures des cristallisations microscopiques de l'azotate d'urée; voyez pl. XXX, fig. 6 (cristaux superposés) et fig. 5 (tables rhombiques et hexagonales), et pl. XXXI, fig. 1 (cristaux incomplétement formés). Voyez aussi *Funke*, Atlas, pl. III, fig. 2. L'azotate d'urée est inaltérable à l'air, facilement soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, *très-peu soluble dans l'alcool contenant de l'acide azotique*. En se dissolvant, l'azotate d'urée donne lieu à un abaissement de température. Sa solution aqueuse est très-efflorescente, elle a une saveur acide et rougit le papier de tournesol bleu. Sa solution aqueuse étendue se décompose par l'ébullition en *acide carbonique*, *carbonate d'ammoniaque*, *protoxyde d'azote* et *eau*. Chauffé rapidement sur une lame de platine, il détone. Chauffé seulement un peu au-dessous de 100°, il commence à se décomposer. L'*acide oxalique* précipite des solutions concentrées de l'azotate d'urée de l'*oxalate d'urée*.

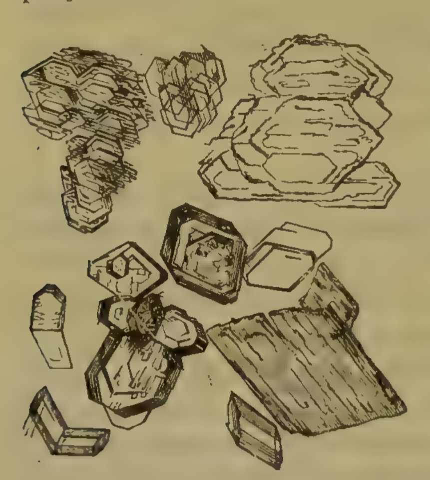


Fig. 66. — Azotate d'urée.

3. L'*oxalate d'urée*, $2C^2H^4Az^2O^2, C^4H^2O^8$, se forme également par mélange immédiat des solutions concentrées d'acide oxalique et d'urée. Il est en lamelles cristallines, longues, minces, ordinairement groupées en pinceaux, quelquefois en prismes bien formés. Au microscope, l'oxalate d'urée offre parfois des formes analogues à celles de l'azotate d'urée, mais alors les angles sont différents (fig. 67). Les formes cristallines microscopiques de l'oxalate d'urée sont, d'ailleurs, si variées, qu'elles ne constituent pas,

pour reconnaître l'urée, des caractères aussi certains que celles de l'azotate d'urée.

Voyez *Funke, Atlas*, pl. III; fig. 5. *Robin* et *Verdeil*, pl. XXXI, fig. 2; pl. XXXII, fig. 1 et 2 (ces figures représentent toutes les formes ordinaires de l'oxalate d'urée).

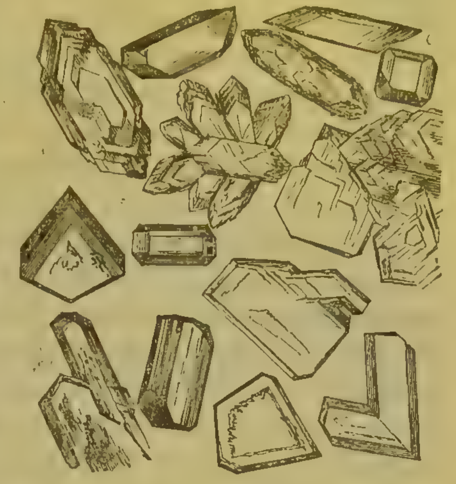


Fig. 67. — Oxalate d'urée.

L'oxalate d'urée est difficilement soluble dans l'eau froide, plus facilement soluble dans l'eau bouillante. Il exige pour se dissoudre 62,5 parties d'alcool. Le sel est précipité de sa solution aqueuse par l'acide oxalique. L'oxalate d'urée a une saveur acide, et il se décompose, lorsqu'on le chauffe, en carbonate d'ammoniaque et acide cyanurique.

4. *Phosphate d'urée*, $C^2H^4Az^2O^2,3HO,PhO^5$. — Il forme de gros cristaux rhombiques, brillants, très-facilement solubles, et on l'obtient en évaporant à cristallisation des solutions mélangées d'acide phosphorique et d'urée, ainsi qu'en évaporant de l'urine de porc.

Enfin nous mentionnerons encore, parmi les combinaisons de l'urée, le chlorure de sodium et d'urée.

5. Le *chlorure de sodium et d'urée*, $C^2H^4Az^2O^2,NaCl+2HO$, se sépare en prismes rhombiques brillants, lorsqu'on évapore des solutions d'urée et de sel marin. Cette combinaison se sépare quelquefois, à l'état cristallin, lorsqu'on évapore de l'urine humaine.

Préparation de l'urée avec l'urine. — Avec un mélange de 2 parties de baryte caustique, et de 1 partie d'azotate de baryte, on précipite complétement les acides phosphorique et sulfurique contenus dans l'urine, on filtre, on évapore, on épuise le résidu par l'alcool absolu, et on laisse cristalliser. Si les cristaux sont encore colorés, on les purifie par le charbon animal.

Recherche. — On se base *toujours*, pour la recherche de l'urée dans les substances animales, sur la *préparation de son azotate ou de son oxalate*. Si la quantité de l'urée contenue dans la substance est suffisante, non-seulement pour préparer les combinaisons mentionnées précédemment, mais encore pour étudier leurs propriétés, et même pour en extraire l'urée pure, la détermination n'offre pas de grandes difficultés. S'il s'agit, au contraire, de la recherche de très-petites quantités d'urée, comme c'est l'ordinaire lorsqu'on opère sur le sang normal, et, en général, sur le sang pathologique (la quantité de l'urée ne devient considérable dans le sang, qu'après l'extirpation des reins), et plus encore quand on a affaire à des sécrétions ou à des excrétions (bile, salive, sueur, exsudations, etc.), l'opération est beaucoup plus difficile, et il est très-facile de tomber dans l'erreur.

Recherche de l'urée dans le sang et dans d'autres liquides séreux. — Le sang fraîchement extrait des vaisseaux, ou bien le sérum du sang coagulé (en aussi grande quantité que possible), est mélangé avec 3 ou 4 fois son volume d'alcool, qui précipite les matières albuminoïdes. Le liquide filtré est évaporé au bain-marie, et le résidu épuisé par l'alcool absolu. L'extrait alcoolique est évaporé sur un verre de montre, et, s'il se sépare encore des matières étrangères, on épuise de nouveau par l'alcool absolu ; on évapore sur le verre de montre presque à siccité, on reprend le résidu par l'eau, et l'on précipite la solution aqueuse par l'eau de baryte (afin d'éliminer les phosphates). On filtre, on enlève du liquide filtré la baryte en excès en y faisant passer un courant d'acide carbonique et portant à l'ébullition, on filtre de nouveau et l'on évapore au bain-marie le liquide filtré à consistance sirupeuse. Le résidu est partagé, si c'est possible, en trois parties, ou au moins en deux. On mélange une de ces parties avec de l'acide azotique, et on refroidit fortement. Si la quantité de l'urée n'est pas trop faible, on voit à l'œil nu se produire une cristallisation d'azotate d'urée, dans le cas contraire, il faut se servir du microscope. On dépose une goutte du liquide sur le porte-objet, et on laisse évaporer un peu ; si même il n'y a qu'une trace d'urée, au bout de peu de temps on verra se former les cristallisations caractéristiques de l'azotate d'urée. On traite la deuxième portion de la solution aqueuse de la matière par l'acide oxalique, d'abord à l'œil nu, et ensuite au microscope.

On peut aussi coaguler les matières albuminoïdes du sérum sanguin et des liquides séreux en les faisant bouillir avec un peu d'acide acétique, après les avoir étendus d'eau, puis évaporer le liquide filtré, épuiser par l'alcool absolu, et procéder ensuite comme plus haut.

Dans la recherche de l'urée dans le sang ou dans d'autres liquides séreux, il est de la plus grande importance d'*étudier avec soin* les cristaux de l'azotate d'urée, et, toutes les fois que cela est possible, de dissoudre un peu des cristaux et de les essayer avec l'azotate de bioxyde de mercure. *Dans certaines circonstances, et notammant en présence de matières extráctives, on trouve des azotates alcalins qui, au microscope, présentent des formes analogues à celles des cristallisations de l'azotate d'urée.* Lorsqu'on ne sait pas au juste si l'on a affaire à de l'azotate d'urée ou à des azotates alcalins produits par l'addition de l'acide azotique, on dépose sur une lame de platine un peu des cristaux, aussi purs que possible, et on chauffe; s'ils se composent d'azotates alcalins, ils fondent, détonent, et s'il y a d'autres matières organiques, ils laissent un résidu blancfondu, bleuissant le papier de tournesol rouge, faisant effervescence avec les acides, et dans lequel on pourra, à l'aide des réactifs ordinaires, découvrir, outre l'acide azotique, de la potasse ou de la soude. La distinction peut aussi être faite *par voie microchimique*, et il suffit pour cela d'incinérer un cristal sur le porte-objet, et d'essayer ensuite par les réactifs appropriés. — Si, au contraire, les cristaux se composent d'azotate d'urée, ils se volatilisent sans résidu ou ne laissent que fort peu de chose dans le cas où ils ne sont pas parfaitement purs. Pour

l'essai microscopique, on peut aussi mélanger sur le porte-objet une goutte de la solution aqueuse concentrée avec de l'acide azotique et laisser évaporer.

§ 106.

XANTHINE.

Composition centésimale : carbone 39.47, hydrogène 2.63, azote 36.84, oxygène 21.06.
Formule : $C^{10}H^4Az^4O^4$.

État naturel : C'est un élément de certains calculs urinaires rares; on la trouve en petite quantité dans l'urine et dans un grand nombre d'organes glandulaires, dans le cerveau, dans la chair des mammifères et des poissons.

La xanthine pure forme une masse dure, jaune pâle, qui par le frottement acquiert le brillant de la cire. Lorsqu'on la chauffe, elle se décompose sans fondre. Elle est à peine soluble dans l'eau froide, soluble dans l'eau bouillante quoique difficilement; elle est pour ainsi dire insoluble dans l'alcool et dans l'éther. Les solutions aqueuses évaporées laissent la xanthine sous forme d'une pellicule feuilletée.

1. La xanthine se dissout à chaud dans l'*acide azotique* sans dégagement gazeux; si l'on évapore la dissolution, il reste un résidu *jaune,* que la potasse colore en *rouge jaune*, mais qui à chaud prend une couleur *violet rouge*.

2. La xanthine se dissout dans l'*acide sulfurique* et dans l'*acide chlorhydrique*, mais sa solution est plus difficile dans ce dernier. La solution dans l'acide chlorhydrique concentré préparée à l'ébullition dépose par le refroidissement des cristaux microscopiques de *chlorhydrate de xanthine* (tables hexagonales, ou masses globuleuses, fig. 68). La xanthine est également



Fig. 68. — Chlorydrate de xanthine.

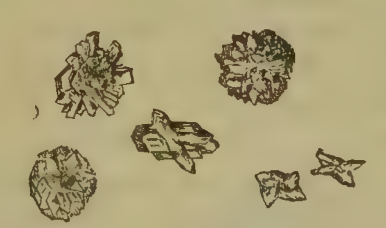


Fig. 69. — Azotate de xanthine.

soluble dans les *alcalis*, mais elle est précipitée de ces dissolutions par les *acides*.

3. La *solution de sublimé* produit un précipité blanc dans les solutions aqueuses de xanthine saturées à froid. L'*acétate de cuivre* ne précipite pas les solutions aqueuses de xanthine; mais si l'on fait bouillir le liquide, il se sépare des flocons vert-pomme.

4. Le *chlorure de zinc*, le *chlorure de cadmium* et l'*acétate de plomb* précipitent une solution *ammoniacale* de xanthine.

5. L'*azotate d'argent* y produit également un précipité gélatineux, insoluble dans l'ammoniaque et qui est une combinaison de xanthine et d'oxyde d'argent.

6. Dans la solution *azotique* de la xanthine (*azotate de xanthine*, fig. 69), l'*azotate d'argent* donne naissance à un précipité floconneux d'*azotate d'argent et de xanthine*. Ce précipité se dissout à l'ébullition, mais il se précipite peu à peu de la dissolution. Lorsqu'il s'est séparé sous l'influence d'un refroidissement rapide, il se présente au microscope sous forme de très-fines aiguilles cristallines, mais s'il s'est déposé lentement il forme des amas de cristaux analogues à la vavellite (fig. 70).

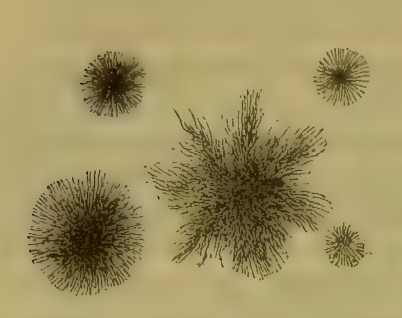


Fig. 70. — Azotate d'argent et de xanthine.

L'azotate d'argent et de xanthine se décompose lorsqu'on le traite par l'eau.

Recherche. — La détermination de la xanthine dans les calculs urinaires offre d'autant moins de difficultés que ces produits extrêmement rares se composent généralement exclusivement de xanthine. On dissout le calcul dans une lessive de potasse, on précipite la xanthine de la solution potassique par l'acide chlorhydrique, et l'on essaye le précipité obtenu comme il a été dit précédemment. Si au contraire la xanthine doit être recherchée dans l'*urine*, il faut opérer sur de très-grandes quantités de ce liquide (au moins 100 litres), parce que l'urine normale ne renferme que très-peu de ce corps. On procède alors comme il suit :

L'urine est évaporée au sixième ou au huitième de son volume primitif et précipitée par l'*eau de baryte*. Le précipité de sulfate et de phosphate de baryte est jeté sur un filtre, et le liquide est évaporé jusqu'à cristallisation des sels ; ceux-ci sont enlevés. On étend fortement l'eau mère avec de l'eau, on ajoute une solution d'*acétate de cuivre* et l'on chauffe à l'ébullition. Il se forme promptement un précipité brun sale ; lorsque celui n'augmente plus, on le lave avec de l'eau froide. On le dissout ensuite dans l'*acide azotique chaud* et l'on précipite la dissolution par l'*azotate d'argent*. On porte le précipité sur un filtre, on le lave avec de l'eau, on le dissout dans l'acide azotique bouillant étendu, on filtre pour enlever les flocons de chlorure d'argent qui peuvent rester et l'on abandonne le liquide filtré à cristallisation. Lorsque la combinaison d'argent s'est séparée, on la fait digérer avec une *solution ammoniacale d'argent*, afin d'éliminer l'acide azotique libre, on la suspend ensuite dans l'eau, on chauffe à l'ébullition et on fait passer un courant d'*hydrogène sulfuré*. Après concentration, le liquide dépose des flocons de xanthine impure et peu à peu la totalité de cette substance se sépare. Pour la purifier on la dissout dans l'acide chlorhydrique concentré, on décolore par le charbon animal, on évapore à sec le liquide filtré, on volatise à plusieurs reprises de l'ammoniaque sur le résidu, on élimine par l'eau le chlorure d'ammonium formé, et l'on obtient ainsi de la

xanthine pure (*Neubauer*). Avec 500 kilogrammes d'urine *Neubauer* a obtenu de cette façon 1 gramme de xanthine.

On indiquera ultérieurement comment on extrait la xanthine des liquides parenchymateux, des muscles, des différentes glandes, etc.

§ 107.

HYPOXANTHINE OU SARKINE.

Composition centésimale : carbone 44.257, hydrogène 3.219, azote 40.820, oxygène 11.704.
Formule : $C^{10}H^4Az^4O^2$.

État naturel : L'hypoxanthine se trouve dans la chair et dans le muscle du cœur de différents animaux, dans différentes glandes, le foie, la rate, le pancréas, le thymus, dans le cerveau (?), dans le foie humain notamment lorsqu'il est atteint d'atrophie jaune.

Elle se présente en aiguilles microscopiques incolores, par refroidissement des solutions préparées à l'ébullition elle se dépose sous forme de flocons blancs ; par une évaporation rapide elle reste sous forme d'écailles feuilletées. Elle offre beaucoup d'analogie avec la xanthine. Elle se décompose lorsqu'on la chauffe au-dessus de 150°. Elle est difficilement soluble dans l'eau froide, plus facilement dans l'eau bouillante, peu soluble dans l'alcool.

1. L'hypoxanthine se dissout dans les *acides* et les *alcalis* sans décomposition. Elle est précipitée de ses dissolutions alcalines par l'*acide carbonique* et l'*acide acétique*.

2. Si à une solution *ammoniacale* d'hypoxanthine on ajoute de l'*azotate d'argent*, une combinaison d'hypoxanthine et d'oxyde d'argent se sépare sous forme d'un précipité incolore et gélatineux; celui-ci est insoluble dans l'eau et l'ammoniaque en excès, mais soluble dans l'acide *azotique bouillant*, quoique difficilement; si l'on filtre cette solution bouillante, il se sépare aussitôt après le refroidissement un sédiment blanc cristallin d'*azotate d'argent et d'hypoxanthine*, qui au microscope se présente sous forme de longs prismes en partie isolés, comme le montre la moitié gauche de la figure 71. Si au contraire on laisse évaporer lentement la solution sur un verre de montre, par exemple, il se produit de gros cristaux fusiformes souvent groupés en étoile (fig. 71, moitié droite). (Sur cette réaction est basée la séparation de l'hypoxanthine d'avec la xanthine, parce que la combinaison argentique de cette der-

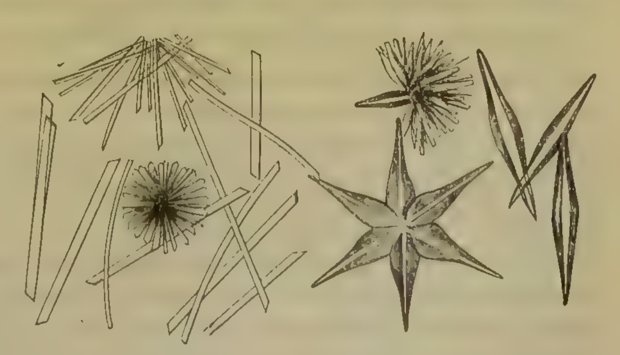


Fig. 71. — Azotate d'argent et d'hypoxanthine.

nière est beaucoup plus soluble dans l'acide azotique ; l'azotate de xanthine et d'argent ne se sépare qu'avec une extrême lenteur, quelquefois même au bout de plusieurs jours seulement.)

3. L'hypoxanthine se combine avec l'*acide chlorhydrique* et l'*acide azotique*, avec lesquels elle donne des sels très-facilement cristallisables (fig. 72). Si l'on mélange une solution concentrée chaude de *chlorhydrate d'hypoxanthine* avec du *chlorure de platine*, il se sépare par le refroidissement des cristaux jaunes de *chlorure de platine et d'hypoxanthine.*



Fig. 72. — Azotate d'hypoxanthine. — Chlorhydrate d'hypoxanthine.

4. Lorsqu'on chauffe l'hypoxanthine avec de l'*eau de chlore* et une *trace d'acide azotique*, jusqu'à cessation de dégagement gazeux, puis qu'on évapore à sec, on obtient un résidu blanc, qui exposé dans une atmosphère d'*ammoniaque* se colore en rouge. Cette réaction est caractéristique (*H. Weidel*).

Par une longue ébullition avec de l'acide azotique l'*hypoxanthine* se transforme en *xanthine.*

Les autres réactions ressemblent beaucoup à celles de la xanthine.

Recherche. — Elle repose sur la préparation de l'hypoxanthine à l'état pur et sur l'étude comparée de ses propriétés. Pour extraire l'hypoxanthine et la xanthine de la *chair* et des tissus, et pour séparer ces deux corps si analogues, le procédé suivant, indiqué par *Neubauer*, est le plus convenable :

Les extraits aqueux (lorsqu'on opère avec de la chair, on ne doit pas en prendre moins d'un kilogramme à 1 kilogr. 1/2) sont débarrassés des matières albuminoïdes par ébullition, et les liquides filtrés sont ensuite précipités par l'*acétate basique de plomb*, dont il faut autant que possible éviter d'ajouter un excès. On filtre rapidement, on lave le précipité une ou deux fois, on réunit le liquide filtré et l'eau de lavage, on précipite le plomb en excès au moyen d'un courant d'*hydrogène sulfuré*, on évapore au bain-marie à un petit volume et on laisse reposer pendant quelque temps, afin que la *créatine* se sépare par cristallisation. On filtre pour isoler la créatine, on lave plusieurs fois avec de l'alcool, on réunit à l'eau mère l'alcool employé pour le lavage, on évapore au bain-marie pour chasser l'alcool et maintenant on réduit le liquide à un volume d'environ 150 à 200 centi-

mètres cubes. On ajoute de l'*ammoniaque* jusqu'à réaction alcaline et l'on précipite par une solution *ammoniacale d'azotate d'argent*. On laisse déposer le précipité floconneux, on le lave plusieurs fois par décantation avec de l'eau ammoniacale, on le porte sur un filtre, on lave complétement, et avec de l'acide azotique d'un poids spécifique 1,1, on le fait bouillir dans un petit ballon, jusqu'à ce que tout se soit dissous, excepté les flocons de chlorure d'argent qui peuvent encore rester. On laisse reposer et on décante le liquide clair dans un gobelet de verre; au bout de six heures l'*azotate d'hypoxanthine et d'argent* a cristallisé, on le traite par une *solution ammoniacale d'azotate d'argent* afin d'éliminer l'acide azotique libre, on le suspend dans l'eau bouillante et on le décompose par l'*hydrogène sulfuré;* on filtre pour séparer le sulfure d'argent et l'on évapore le liquide filtré qui donne l'hypoxanthine pure.

Pour extraire la *xanthine*, on mélange avec un excès d'*ammoniaque* la solution azotique dans laquelle a cristallisé l'azotate d'argent et d'hypoxanthine; on lave le précipité floconneux consistant en la combinaison de xanthine et d'oxyde d'argent, on le suspend dans l'eau bouillante, on le décompose par l'*hydrogène sulfuré*, et le liquide séparé par filtration du sulfure d'argent donne de la xanthine pure.

C'est tout au plus si l'on pourrait confondre l'hypoxanthine avec la xanthine et la guanine. La xanthine et l'hypoxanthine se distinguent facilement par la solubilité différente de leurs combinaisons doubles avec l'azotate d'argent (voyez plus haut). Mais comme la guanine en solution azotique se comporte vis-à-vis de l'azotate d'argent tout à fait comme l'hypoxanthine, on ne peut se servir pour la distinction que de la complète insolubilité de la guanine dans l'eau, de sa facile solubilité dans l'acide chlorhydrique et de la manière dont elle se comporte quand on la chauffe avec du chlorate de potasse et de l'acide chlorhydrique, enfin on peut en dernière instance avoir recours à l'analyse élémentaire.

§ 108.

CARNINE.

[La carnine, $C^7H^8Az^4O^3$, a été retirée récemment de l'extrait de viande par *H. Weidel.*

Cette base est très-peu soluble dans l'eau froide, facilement soluble dans l'eau bouillante, d'où elle se dépose en grumeaux cristallins qui, en se desséchant, donnent une masse crayeuse, légère et sans éclat. La carnine est insoluble dans l'alcool et dans l'éther. Sa saveur est d'abord nulle, puis amère. Elle est neutre, sa solution est précipitée par le sous-acétate de plomb. Chauffée sur une lame de platine, elle brunit, puis brûle en répandant une odeur particulière et en laissant un charbon difficile à brûler. Elle n'est pas décomposée par l'eau de baryte concentrée et bouillante.

En se combinant avec l'*acide chlorhydrique*, la carnine donne un composé (le *chlorhydrate de carnine*, $C^7H^8Az^4O^3 + HCl$) qui cristallise en belles aiguilles brillantes. Si on mélange une solution de chlorhydrate de carnine avec du chlorure de platine,

le *chlorure double de platine et de carnine* se sépare sous forme d'une poudre cristalline jaune d'or.

L'*azotate d'argent* donne, dans les solutions de carnine, un précipité floconneux blanc, insoluble dans l'acide azotique et dans l'ammoniaque.

Lorsqu'on ajoute de l'*eau de brome* à une solution bouillante de carnine, elle se décolore, et il se produit un faible dégagement gazeux. Par concentration au bain-marie, il se dépose des aiguilles brillantes et incolores de *bromhydrate d'hypoxanthine*, $C^{10}H^4Az^4O^2,HBr$. L'*acide azotique*, de concentration moyenne, donne de même de l'*azotate d'hypoxanthine*, $C^{10}H^4Az^4O^2,HAzO^6$; il se forme en même temps un peu d'acide oxalique et une petite quantité d'un corps jaune.

En présence de l'*eau de chlore*, de l'*acide azotique* et de l'*ammoniaque*, la carnine donne la même réaction que l'hypoxanthine, évidemment par suite de sa transformation en hypoxanthine.

Pour préparer la carnine, on procède de la manière suivante :

On dissout l'extrait de viande dans 5 ou 6 parties d'eau chaude, et on précipite la solution par l'eau de baryte concentrée, en évitant d'en ajouter un excès, puis on précipite la liqueur filtrée et refroidie par du sous-acétate de plomb. Ce précipité, qui est brun-clair, renferme presque toute la carnine à l'état de combinaison plombique, qu'on peut séparer du précipité, grâce à sa solubilité dans l'eau bouillante. On filtre cette solution aqueuse, et on y fait passer un courant d'hydrogène sulfuré; on filtre et on concentre à un petit volume. Par le repos, une partie de la carnine se dépose alors quelquefois à l'état de grumeaux cristallins très-colorés. On sépare ce premier dépôt, et on ajoute de l'azotate d'argent, qui y produit un précipité abondant formé de chlorure d'argent et de la combinaison argentique de la carnine, très-peu soluble dans l'ammoniaque, et qu'on sépare par conséquent facilement du chlorure. Après l'avoir traitée par l'ammoniaque, on la lave avec de l'eau; on la délaye dans de l'eau bouillante pour la décomposer par l'hydrogène sulfuré, puis on filtre de nouveau, et l'on évapore. Il n'y a plus qu'à décolorer la carnine par le charbon animal (*Weidel*).]

§ 109.

GUANINE.

Composition centésimale : carbone 39.73, hydrogène 3.31, azote 46.36, oxygène 10.60.
Formule : $C^{10}H^5Az^5O^2$.

État naturel : C'est un élément du guano (excréments d'oiseaux de mer); elle a, en outre, été trouvée dans les excréments des araignées, dans le pancréas et dans le foie, dans les masses irisées, provenant des écailles et de la vessie natatoire des poissons.

La guanine purifiée est une masse blanc-jaune, facile à pulvériser, inodore et insipide, qui est insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, mais soluble dans les acides et les alcalis caustiques. La guanine s'unit avec les acides pour former des sels solubles, bien cristallisés, et elle forme une combinaison double avec le chlorure de platine. Elle peut être chauffée au-dessus de 200°, sans se décomposer, mais, à une plus haute température, elle brûle complétement, en dégageant des vapeurs ammoniacales.

1. Si l'on chauffe doucement la guanine avec de l'*acide azotique*, elle se dissout sans dégagement gazeux ; après l'expulsion de l'acide azotique, il

reste un résidu *jaune-citron*, qui se dissout dans la *potasse* et dans l'*ammoniaque* avec une couleur *rouge-jaune foncé*. Le résidu qui reste après l'expulsion de l'acide azotique contient de la *xanthine* et un corps nitré jaune. — Le *chlorure d'ammonium* produit, dans la solution alcaline de ce résidu, un précipité jaune ; l'*acide carbonique*, un précipité blanc ; l'*hypochlorite de sodium* décolore la solution, après y avoir produit une coloration verdâtre. Au bout de quelque temps, il se forme dans la solution décolorée un précipité blanchâtre.

2. Oxydée par le *permanganate de potasse*, la guanine se transforme en *urée*, *acide oxalique* et *oxyguanine*.

3. Traitée par le *chlorate de potasse* et l'*acide chlorhydrique*, elle est décomposée en *acide carbonique*, *acide parabanique* et en une base forte soluble dans l'eau et l'alcool, la *guanidine*.

Parmi les combinaisons de la guanine, nous mentionnerons les suivantes:

1° Le *chlorhydrate de guanine*, $3(C^{10}H^5Az^5O^2 + ClH) + 7\frac{1}{2}aq$, prend naissance, lorsqu'on dissout de la guanine dans l'acide chlorhydrique bouillant, et qu'on étend la solution avec de l'eau; il se sépare alors sous forme de fines aiguilles jaunes, qui, au microscope, se présentent ordinairement groupées en étoiles (fig. 73; voyez aussi *Funke*, Atlas, pl. III, fig. 5). Chauffé au dessus de 200°, ce sel perd tout son acide, et laisse de la guanine pure.

Si l'on fait arriver sur la guanine un courant de gaz acide chlorhydrique,

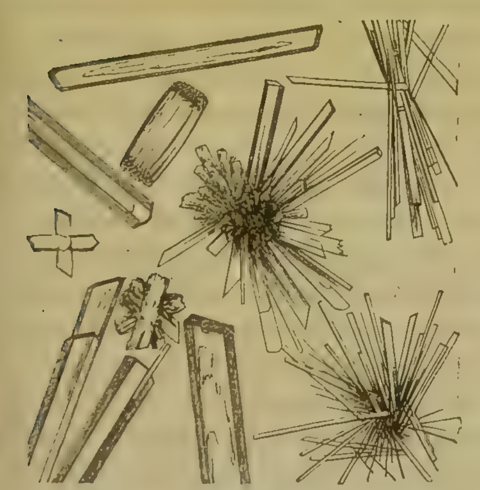

Fig. 73. — Chlorhydrate de guanine.


Fig. 74. — Azotate de guanine.

on obtient la combinaison $C^{10}H^5Az^5O^2 + 2ClH$, qui donne, avec le *chlorure de platine*, une combinaison formant des cristaux jaune-orange ($C^{10}H^5Az^5O^2$, $HCl + PtCl + 4aq$); ce composé est soluble dans l'eau bouillante, et il laisse après combustion 34.9 % de platine.

2° *Azotate de guanine.* — La guanine peut se combiner avec des proportions différentes d'acide azotique, suivant la quantité d'acide employé. Toutes les combinaisons azotiques s'effleurissent à l'air libre, et perdent un peu d'acide: elles sont très-facilement solubles dans l'eau. L'azotate, qui ren-

ferme le moins d'acide, se présente, au microscope, sous forme d'aiguilles très-fines, groupées concentriquement et feutrées, tandis que la combinaison, qui contient le plus d'acide, donne des prismes courts ou des lamelles hexagonales (fig. 74).

5° Si l'on mélange la solution azotique de la guanine avec de l'*azotate d'argent*, il se forme un précipité d'*azotate d'argent et de guanine*, qui est presque insoluble dans l'acide azotique pur, difficilement soluble dans l'alcool bouillant, et qui, par le refroidissement de la solution préparée à l'ébullition, se sépare immédiatement en fines aiguilles cristallines.

On peut aussi préparer des combinaisons de la guanine avec les acides sulfurique, phosphorique, oxalique et tartrique. Lorsqu'on mélange le sulfate avec beaucoup d'eau, la guanine se précipite à l'état d'hydrate. De la solution chlorhydrique la guanine est précipitée telle quelle par l'ammoniaque.

Recherche. — Le procédé suivant est le plus convenable pour rechercher la guanine dans le guano. On fait bouillir celui-ci avec un lait de chaux clair, jusqu'à ce que la masse ait pris une coloration jaune-vert, on filtre et on sursature le liquide filtré par l'acide chlorhydrique. Au bout de quelque temps, des cristaux de chlorhydrate de guanine et d'acide urique se sont séparés. On traite maintenant le dépôt par l'acide chlorhydrique, qui dissout le chlorhydrate de guanine, mais laisse non dissoute la majeure partie de l'acide urique. On filtre de nouveau, et, dans le liquide filtré refroidi, le chlorhydrate de guanine se sépare en cristaux. Ces cristaux sont dissous, et la guanine est précipité de la dissolution par l'ammoniaque. On peut aussi, préparer la guanine en épuisant directement le guano par l'acide chlorhydrique.

Pour reconnaître sûrement la guanine, on se base toujours sur la préparation de ses combinaisons chlorhydrique et azotique. Dans ce but, on peut épuiser la substance en question par un lait de chaux ou directement par l'acide chlorhydrique bouillant; et, dans le premier cas, on mélange ensuite le liquide filtré avec de l'acide chlorhydrique; dans le second, on étend le chlorhydrate avec de l'eau, et on sépare la guanine pure par l'ammoniaque. Si l'on a des raisons pour croire à la présence simultanée de l'acide urique, le précipité produit par l'acide chlorhydrique dans le liquide filtré, résultant du traitement de la substance par le lait de chaux, doit être bouilli avec de l'acide chlorhydrique, qui laisse l'acide urique non dissous. Si l'on dispose d'une quantité suffisante de matière, on peut préparer la combinaison platinique double, en ajoutant à une solution saturée bouillante de guanine dans l'acide chlorhydrique un excès de solution de platine bouillante et concentrée, et évaporant ensuite par ébullition le mélange à la moitié de son volume. On obtient les combinaisons azotiques, en traitant à une douce chaleur la substance par de l'acide azotique moyennement concentré.

La réaction avec l'acide azotique (résidu jaune-citron) et la manière dont se comporte la solution alcaline de ce résidu en présence du chlorure d'ammonium, de l'acide carbonique et de l'hypochlorite de sodium, sont trom-

peuses, parce que la xanthine et les corps albuminoïdes donnent lieu à des phénomènes analogues. Ces réactions ne peuvent être mises à profit que lorsqu'on a déjà produit celles avec l'acide chlorhydrique et l'acide azotique.

L'analyse élémentaire de la guanine préparée à l'état pur servira pour confirmer les résultats obtenus.

§ 110.

ALLANTOÏNE.

Composition centésimale : carbone 30.58, hydrogène 3.80, azote 35.44, oxygène 30.38. *Formule :* $C^8H^6Az^4O^6$.

État naturel : Elle a été trouvée dans l'eau de l'amnios de la vache, dans l'urine des veaux à la mamelle, dans celle des chiens à la suite de troubles respiratoires, dans l'urine des enfants nouveau-nés, dans l'urine de l'homme, après ingestion d'acide tannique (?).

L'allantoïne forme des cristaux prismatiques, appartenant au système rhomboédrique (fig. 75), qui sont limpides, brillants et incolores; elle est insipide, sans réaction sur les couleurs végétales, soluble dans l'alcool bouillant, dans lequel elle cristallise par le refroidissement, insoluble dans l'éther. Elle se dissout aussi à chaud dans les solutions des alcalis caustiques et carbonatés, dans lesquelles elle cristallise sans altération par refroidissement. Chauffée, elle brûle sans résidu.



Fig. 75. — Allantoïne pure préparée avec l'acide urique.

1. Les *alcalis* concentrés décomposent l'allantoïne, avec absorption d'eau, en *acide oxalique* et *ammoniaque*.

2. L'*acide azotique* bouillant la dédouble en *urée* et *acide allantoïque*.

3. L'*acide sulfurique concentré* bouillant en dégage de l'*acide carbonique* et de l'*oxyde de carbone*, et donne du *sulfate d'ammoniaque*.

4. Si, à une solution saturée bouillante d'allantoïne, on ajoute de l'*azotate d'argent* et de l'*ammoniaque*, il se précipite une combinaison d'*allantoïne* et d'*oxyde d'argent*, qui se sépare en flocons blancs, offrant au microscope la forme de globules transparents, parfaitement sphériques. L'allantoïne n'est pas précipitée de ses dissolutions par le sublimé, mais, comme l'urée, elle est précipitée par l'*azotate de bioxyde de mercure*. Comme l'urée, elle se combine en plusieurs proportions avec le *bioxyde de mercure*.

L'allantoïne peut aussi se combiner directement avec l'*oxyde de cuivre*, l'*oxyde de cadmium*, l'*oxyde de plomb* et l'*oxyde de zinc*. Les combinaisons sont cristallisables.

5. Une solution d'allantoïne, mélangée avec un ferment et abandonnée à la température de 30°, se décompose avec formation d'*urée*, d'*oxalate* et de *carbonate d'ammoniaque* et d'un acide probablement nouveau, non encore bien étudié.

Recherche. — On extrait l'allantoïne de l'urine des jeunes veaux de la manière suivante : On évapore le liquide au bain-marie à consistance sirupeuse, peu épaisse, et on l'abandonne au repos pendant plusieurs jours. Les cristaux, qui se sont séparés pendant ce temps, sont lavés avec de l'eau froide, puis chauffés à l'ébullition avec un peu d'eau ; on ajoute un peu de charbon animal, on chauffe encore quelque temps, on filtre le liquide bouillant et on mélange le liquide filtré avec quelques gouttes d'acide chlorhydrique, afin d'empêcher la séparation du phosphate de magnésie. Par le refroidissement, l'allantoïne se dépose en cristaux minces, réunis en pinceaux, qui offrent des faces terminales très-rarement reconnaissables (fig. 76). Mais, si on combine l'allantoïne avec l'oxyde d'argent, et si on l'en sépare au moyen de l'hydrogène sulfuré, elle cristallise en gros prismes, réguliers, bien formés.

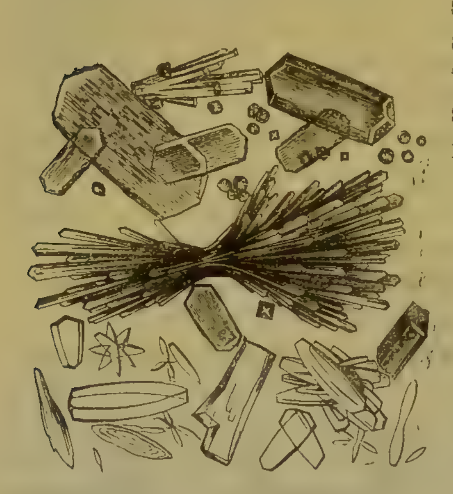


Fig. 76. — Allantoïne de l'urine du veau (on voit en outre, autour des cristaux d'allantoïne réunis en un pinceau double, de la créatine, de la créatinine, de l'urate et du phosphate de magnésie).

L'analyse élémentaire du corps préparé pur, ou l'analyse de la combinaison argentique sont absolument nécessaires, si l'on veut déterminer l'allantoïne avec une certitude complète, parce que ses réactions ne sont pas suffisamment caractérisées pour servir de base à une conclusion positive.

§ 111.

ALLOXANE.

Composition centésimale : carbone 33.80, hydrogène 1.41, azote 19.72, oxygène 45.07.
Formule : $C^8H^2Az^2O^8$.

État naturel : Ce produit d'oxydation de l'acide urique a été trouvé une fois dans un mucus intestinal diarrhéique, et probablement aussi dans l'urine d'un malade atteint d'une affection du cœur.

L'alloxane cristallise par le refroidissement de ses dissolutions aqueuses préparées à chaud en gros octaèdres rhombiques, incolores, limpides et contenant 8 équiv. d'eau de cristallisation; des solutions préparées à froid elle se sépare en petits cristaux avec 2 équiv d'eau de cristallisation. Elle est facilement soluble dans l'eau et dans l'alcool. La solution aqueuse a une réaction acide et une saveur piquante; elle colore la peau en rouge

d'une manière persistante et elle lui communique une odeur repoussante.

A l'air l'alloxane se colore peu à peu en rouge; elle n'est pas volatile, et, chauffée sur une lame de platine, elle brûle sans résidu. Si on la chauffe avec précaution dans un tube d'essai sec, elle prend une coloration foncée, et il se forme une petite quantité d'un sublimé blanc, farineux, rouge vers la partie inférieure.

1. Si l'on fait bouillir les solutions aqueuses saturées de l'alloxane, il se produit une décomposition; il se dégage de l'*acide carbonique*, de l'*acide parabanique* reste en dissolution, et de l'*alloxanthine* se sépare en cristaux par le refroidissement de la liqueur. Si l'on ajoute de l'*eau de baryte* à la solution bouillie, il se forme un précipité coloré en *violet foncé*, qui devient incolore si l'on fait bouillir de nouveau.

Les solutions aqueuses de l'alloxane éprouvent une décomposition analogue lorsqu'on les abandonne pendant longtemps à elles-mêmes.

2. Si l'on mélange une solution d'alloxane saturée à froid avec une quantité d'*acide sulfureux* suffisante pour que le liquide exhale l'odeur de cet acide, puis si l'on ajoute de l'*ammoniaque* et si l'on fait bouillir, il se sépare par le refroidissement des cristaux de *thionurate d'ammoniaque*.

3. L'*acide chlorhydrique* concentré et l'*acide sulfurique* étendu transforment l'alloxane en *acide carbonique* et en *alloxanthine*.

4. Les *alcalis en solution aqueuse* la convertissent d'abord en *acide alloxanique*, et lorsque l'action continue en *urée* et *acide mésoxalique*.

5. L'alloxane se dissout à chaud dans l'*ammoniaque caustique;* la solution acquiert une couleur jaune et se prend par le refroidissement en une gelée de *mycomélate d'ammoniaque*.

6. Si, à un échantillon d'une solution aqueuse d'alloxane, on ajoute une goutte d'*acide cyanhydrique* et ensuite de l'*ammoniaque*, il se forme immédiatement, si la quantité de l'alloxane n'est pas trop faible, au bout de quelque temps si la solution est étendue, un précipité blanc cristallin d'*oxaluramide*. Le frottement des parois du tube d'essai avec une baguette de verre favorise la séparation du précipité. Au moyen de cette réaction très-sensible et très-caractéristique on peut découvrir de très-faibles quantités d'alloxane.

7. Le *protochlorure d'étain* précipite immédiatement des solutions d'alloxane des cristaux d'*alloxanthine*. Le *zinc* et l'*acide chlorhydrique* agissent de la même manière.

8. Si, dans la solution de l'alloxane on fait passer un courant d'*hydrogène sulfuré*, le liquide devient trouble, par suite d'un dépôt de soufre, et il donne alors avec l'*eau de baryte* un précipité *bleu violet*. Après un long repos il se sépare des cristaux d'*alloxanthine*.

9. Si l'on fait tomber goutte à goutte une solution aqueuse d'alloxane dans une solution bouillante d'*acétate neutre de plomb*, on obtient un précipité floconneux de *mésoxalate de plomb*, qui se transforme bientôt en une poudre cristalline, tandis que l'urée reste en dissolution. Si inversement on verse une solution d'acétate neutre de plomb dans la solution d'alloxane, il

se forme un précipité *rouge-rose* peu abondant ; une addition d'alcool en augmente la quantité.

10. Si l'on dissout de l'alloxane dans une solution chaude de *sulfite acide de potassium*, il se sépare par le refroidissement de gros cristaux de *sulfite acide d'alloxane et de potassium*.

11. Les *sels de protoxyde de fer* produisent dans les solutions d'alloxane une coloration *bleu indigo foncé*.

Les agents oxydants transforment l'alloxane en *acide parabanique* et *urée ;* l'*acide azotique étendu* donne tout d'abord de l'*acide parabanique ;* le peroxyde de plomb la transforme en *acide carbonique* et *urée*.

Recherche. — Elle repose sur les réactions précédentes, parmi lesquelles la sixième (acide cyanhydrique et ammoniaque) est la plus sensible. Comme l'alloxane se décompose avec une extrême facilité et que l'on doit supposer qu'elle n'existe qu'en petite quantité dans les matières animales examinées, on ne peut pas songer à préparer ce corps à l'état pur. *Liebig* a obtenu par dialyse du mucus intestinal étendu d'eau, un liquide convenable pour produire les réactions. La coloration rouge pourpre que l'alloxane prend peu à peu à l'air et la couleur également rouge pourpre qui se manifeste sur l'alloxanthine (qui se forme si facilement aux dépens de l'alloxane), en présence de l'ammoniaque libre, fournissent de précieuses indications.

§ 112.

CRÉATINE.

Composition centésimale (cristallisée) : carbone 32.22, hydrogène 7.38, azote 28.19, oxygène 32.21.

Formule : $C^8H^9Az^3O^4 + 2HO$.

État naturel : On la trouve dans le liquide des muscles striés et lisses des animaux de toutes les classes, dans le liquide des cellules fibreuses contractiles, dans le sang, dans le liquide amniotique, le cerveau, dans le tissu de l'utérus gravide, dans l'urine du chien et de l'homme. La créatine que l'on trouve dans l'urine n'est qu'un produit de décomposition de la créatinine.

La créatine pure forme des cristaux incolores, parfaitement transparents, très-brillants et qui appartiennent au système clinorhombique. Ce sont ordinairement des groupes dont la disposition rappelle celle de l'acétate neutre de plomb (fig. 77 ; voyez aussi *Robin* et *Verdeil*, *Atlas*, pl. XXII, fig. 2 et 3, pl. XXIII, fig. 1 et 2, pl. XXV, fig. 1 et 2, pl. XXVI, fig. 1, 2, et 3, pl. XXVII, fig. 2 ; *Funke*, *Atlas*, pl. IV, fig. 4). A 100° ils deviennent opaques, mates et perdent leur eau de cristallisation (2 équiv.).

La créatine se dissout facilement dans l'eau bouillante ; par le refroidissement de la dissolution saturée elle se sépare en fines aiguilles, et dans la solution étendue elle se dépose peu à peu en gros cristaux. Elle est pour ainsi dire insoluble dans l'alcool, mais elle s'y dissout d'autant plus facile-

ment que celui-ci renferme plus d'eau ; elle est insoluble dans l'éther. La solution aqueuse n'exerce aucune action sur les couleurs végétales ; elle a une saveur un peu amère, et elle se décompose très-facilement avec formation de moisissures à sa surface ; chauffée pendant longtemps, elle se transforme en créatinine. La créatine se combine avec les acides pour donner des sels cristallisables, facilement solubles et décomposables.

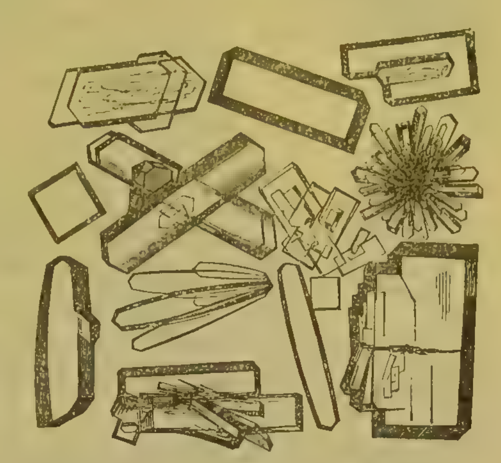


Fig. 77. — Créatine.

1. Si l'on fait bouillir pendant longtemps la créatine avec de la *baryte caustique*, elle se dédouble en *urée* et *sarkosine ;* en prolongeant l'action du réactif, l'urée se décompose en *acide carbonique* et *ammoniaque*.

2. Chauffée avec des *acides forts*, la créatine se change en créatinine, en perdant 4 équiv. d'eau : $C^8H^{11}Az^3O^6 - 4HO = C^8H^7Az^3O^2$.

3. Une solution de *chlorure de zinc* ne précipite pas les solutions de créatine pure.

4. Si l'on fait bouillir une solution de créatine avec un excès de *bioxyde de mercure*, il se dégage de l'acide carbonique, du *mercure métallique* se dépose, et il reste dans la dissolution de l'*oxalate de méthyluramine*.

La créatine n'est pas du tout décomposée par le *peroxyde de plomb*, très-lentement par le *permenganate de potasse*.

Recherche. — La créatine peut être extraite de la chair par la méthode suivante indiquée par *Städeler ;* la substance finement hachée et broyée avec de la poudre de verre (il ne faut pas prendre moins de 8 à 12 kilogr., si l'on emploie de la viande de bœuf) est triturée avec une fois et demie son volume d'alcool, chauffée doucement au bain-marie et ensuite exprimée à l'aide d'une presse. On distille pour séparer l'alcool du liquide obtenu, et, en évitant d'ajouter un excès du réactif, on précipite par l'*acétate basique de plomb* le liquide étendu d'eau et filtré, si c'est nécessaire. On filtre ; on précipite le plomb du liquide filtré au moyen d'un courant d'*hydrogène sulfuré* et au bain-marie, dans une capsule aussi plate que possible, on évapore avec beaucoup de précaution le liquide filtré à consistance sirupeuse peu épaisse. On abandonne ensuite le liquide à cristallisation.

On purifie par cristallisation dans l'eau la *créatine*, qui quelquefois ne se sépare qu'au bout d'un long temps. La chair de poulet et celle de gibier sont les plus avantageuses pour cette préparation.

Il sera question dans l'article suivant (CRÉATININE) de l'extraction de la créatine de l'urine.

L'analyse élémentaire et la transformation de la créatine en créatinine peuvent seules donner une réponse décisive.

[*Sarkosine* (méthylglycocolle), $C^6H^7AzO^4$. — La sarkosine, qui prend naissance en même temps que l'urée quand on traite la créatine par une solution de baryte bouillante (voyez plus haut, 1), cristallise en tables rectangulaires (fig. 78, moitié supérieure), ou en prismes rhomboédriques droits; elle n'exerce aucune réaction sur les réactifs colorés, et possède une saveur douce faiblement métallique. Elle colore en bleu foncé la solution d'acétate de cuivre, et forme, avec ce sel, un composé cristallin. Elle se combine avec les divers acides en donnant des sels cristallisables. Le *sulfate de sarkosine* (fig. 78, moitié inférieure) donne des cristaux en forme de pierre à aiguiser qui forment des amas disposés en étoiles.

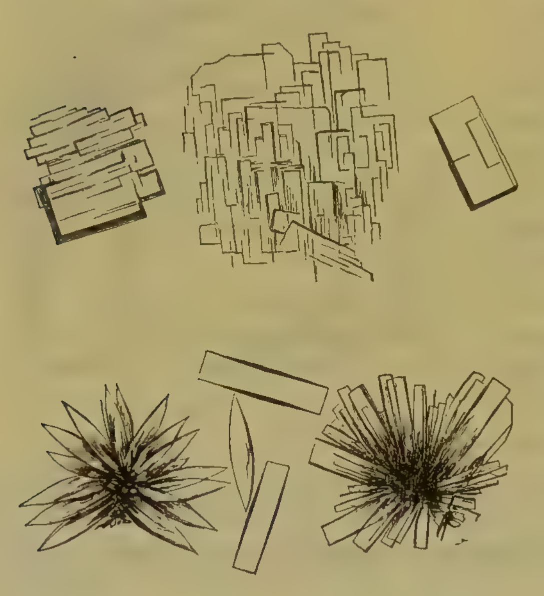


Fig. 78. — Sarkosine pure. et sulfate de sarkosine.

Pour obtenir la sarkosine, on ajoute peu à peu, à une dissolution bouillante et saturée de créatine, 10 fois son poids de baryte hydratée, et on maintient le mélange en ébullition jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'ammoniaque. En filtrant alors la liqueur, en précipitant par l'acide carbonique l'excès de baryte qu'elle renferme, on obtient, au bout de quelque temps, de beaux cristaux de sarkosine. Cette base n'est pas encore parfaitement pure. Pour la purifier, on la dissout dans un excès d'acide sulfurique étendu, on évapore la liqueur au bain-marie, et on additionne d'alcool le résidu sirupeux de sulfate de sarkosine, en ayant soin de l'agiter continuellement. Le sel se convertit alors en une poudre cristalline qu'on lave à l'alcool et reprend par l'eau froide. La dissolution étant ensuite chauffée avec du carbonate de baryte jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide carbonique, filtrée et évaporée au bain-marie à consistance sirupeuse, dépose, au bout de 24 ou 36 heures, des cristaux de sarkosine pure (*J. Liebig*).]

§ 113.

CRÉATININE.

Composition centésimale : carbone 42.48, hydrogène 6.19, azote 37.17, oxygène 14.16.
Formule : $C^8H^7Az^3O^2$.

État naturel : C'est un élément normal de l'urine de l'homme, du chien, du cheval et du veau; la créatinine que l'on rencontre dans le liquide musculaire, dans le sang et dans l'eau de l'amnios est peut-être un produit de décomposition de la créatine renfermée dans ces liquides.

La créatinine se présente sous forme de prismes brillants et incolores, qui appartiennent au système monoclinométrique (fig. 79); voyez aussi *Robin* et *Verdeil : Atlas*, pl. XXVI, fig. 3, pl. XXVII, fig. 1 et 2, pl. XXVIII, fig. 1, 2 et 3, pl. XXIX, fig. 1 et 2; *Funke*, *Atlas*, pl. IV, fig. 5 et 6.

La créatinine est soluble dans l'eau froide, plus facilement dans l'eau

bouillante ; la solution aqueuse bleuit le papier de tournesol rouge, brunit le curcuma et offre une saveur caustique comme l'ammoniaque étendue, c'est par conséquent une base organique très-forte. Elle se dissout en outre dans l'alcool bouillant, mais dans les solutions concentrées elle cristallise par refroidissement. Elle est très-peu soluble dans l'éther. Chauffé sur une lame de platine, elle se décompose, brûle complétement et ne laisse pas de résidu.

La solution aqueuse de la créatinine se comporte comme il suit :

1. L'*azotate d'argent* donne un précipité blanc, cristallin, volumineux, qui est facilement soluble dans l'eau bouillante et qui consiste en une combinaison basique de *créatinine et d'azotate d'argent.*

2. Le *bichlorure de mercure* produit un précipité blanc caséeux, qui, au bout de quelques minutes, se transforme en un amas de fines aiguilles incolores.

3. L'*azotate de bioxyde de mercure* ne donne pas immédiatement de précipité dans les solutions étendues de créatinine, mais, si au mélange on

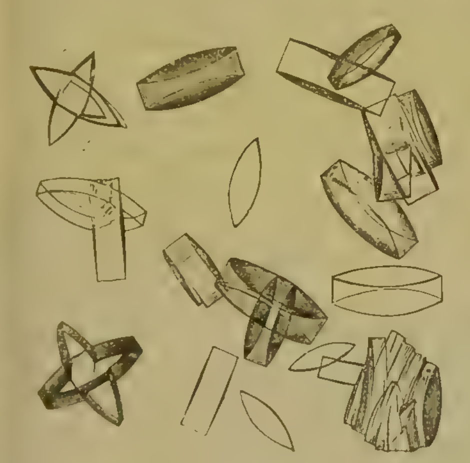


Fig. 79. — Créatinine.

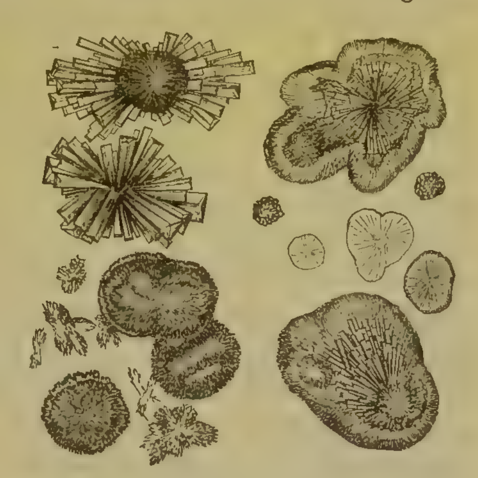


Fig. 80. — Chlorure de zinc et de créatinine

ajoute goutte à goutte du *carbonate de soude*, jusqu'à ce que le liquide se trouble d'une manière persistante, il se précipite des cristaux microscopiques d'une combinaison d'*azotate de créatinine* et de *bioxyde de mercure*.

4. Le *chlorure de zinc* en solution sirupeuse produit immédiatement dans les solutions aqueuses de créatinine un précipité grenu cristallin de *chlorure de zinc et de créatinine*, qui offre la forme de granules ovoïdes mamelonnés ; au microscope on trouve que ces granules se composent d'aiguilles très-fines groupées concentriquement (fig. 80 ; voyez aussi *Robin* et *Verdeil*, *Atlas*, pl. XXVI, fig. 1 ; *Funke*, *Atlas*, pl. IV, fig. 6).

5. La créatinine *chasse l'ammoniaque des sels ammoniacaux*, et elle forme, avec les *sels de cuivre*, des combinaisons doubles cristallisables et colorées en un beau bleu.

6. Si l'on abandonne à elle-même pendant quelque temps une solution

alcaline de créatinine, elle se transforme avec absorption d'eau en *créatine* ($C^8H^7Az^3O^2 + 2HO = C^8H^9Az^3O^4$).

La créatinine est décomposée par le *permanganate de potasse* en *oxalate de méthyluramine*, *acide oxalique* et eau.

La créatinine se combine avec les acides pour donner des sels solubles dans l'eau et bien cristallisables.

Le *sulfate de créatinine* forme des tables carrées, transparentes, groupées concentriquement.

Le *chlorhydrate de créatinine* cristallise dans l'alcool en prismes courts, transparents, dans l'eau en larges lamelles; avec le *chlorure de platine* il donne une combinaison facilement soluble et cristallisant en prismes de couleur aurore : $C^8H^7Az^3O^2HCl + PtCl^2$. Cette combinaison laisse après combustion 30,95 de platine. Les solutions de chlorhydrate de créatinine ne sont pas précipitées par le *chlorure de zinc*. Mais si avant de verser le chlorure de zinc on ajoute une quantité suffisante d'acétate de potasse, on obtient immédiatement un précipité de chlorure de zinc et de créatinine.

Recherche. — La méthode indiquée par *Neubauer* pour extraire la créatinine de l'urine est la plus convenable : Avec un peu de *lait de chaux* on neutralise de l'urine humaine fraîche, et on ajoute une quantité de *chlorure de calcium* suffisante pour précipiter tout le phosphate de chaux ; on filtre le liquide et on l'évapore à sec au bain-marie. On épuise le résidu par l'alcool absolu, on abandonne le liquide filtré à lui-même pendant quelques heures, on filtre de nouveau, et l'on mélange le liquide clair avec une solution sirupeuse de *chlorure de zinc neutre.* Au bout de quelque temps les granules jaunes, ovales et mamelonnés du chlorure de zinc et de créatinine se séparent. On lave le dépôt à l'eau froide, on le dissout dans l'eau bouillante et on en élimine le zinc et l'acide chlorhydrique par l'*hydrate d'oxyde de plomb.* On décolore la solution filtrée par le charbon animal, on évapore à sec et on traite le résidu (mélange de créatine et de créatinine) par l'alcool bouillant, qui maintient la créatinine en dissolution, tandis que la créatine reste en partie non dissoute et se sépare en partie par le refroidissement. En évaporant la solution alcoolique on obtient la créatinine pure.

La créatinine une fois obtenue pure, il n'y a plus de difficultés pour la reconnaître ; elle est suffisamment caractérisée par ses propriétés *fortement basiques*, son aptitude à former des combinaisons doubles avec les sels métalliques et des sels avec les acides, etc. Elle se distingue de la créatine, avec laquelle on pourrait la confondre, par les propriétés fortement alcalines de sa solution aqueuse concentrée, par sa solubilité dans l'alcool, par sa forme cristalline, par son manque d'eau de cristallisation, enfin par son aptitude à se combiner avec le chlorure de zinc. Mais la recherche de cette base organique repose toujours sur la préparation de la combinaison avec le chlorure de zinc et la décomposition de celle-ci par l'hydrate d'oxyde de plomb. S'il s'agit de rechercher la créatinine dans l'urine ou dans d'autres liquides ne contenant pas de matières albuminoïdes, on procède comme il

a été dit précédemment. Lorsqu'on a affaire à des liquides renfermant de l'albumine, il faut commencer par coaguler celle-ci par ébullition. Si les quantités de créatinine extraites sont trop faibles pour permettre d'exécuter des expériences décisives, on aura recours à l'examen microscopique.

Comme la créatinine ne se trouve dans l'urine et dans les muscles qu'en proportion relativement faible, il faut employer pour la préparation et la recherche de grandes quantités de matière. D'après *Neubauer*, 200 à 300 c. c. d'urine sont cependant suffisants pour la recherche qualitative.

§ 114.

LEUCINE.

Composition centésimale : carbone 54.96, hydrogène 9.92, azote 10.68, oxygène 24.44.
Formule : $C^{12}H^{13}AzO^{4}$.

État naturel : Elle se rencontre dans un grand nombre de liquides glandulaires, dans le pancréas (qui en renferme plus que les autres organes), la rate, le thymus, le corps thyroïde, les glandes salivaires, les poumons, le foie (surtout lorsque cet organe est malade), les reins, les glandes lymphatiques, le sang des leucémiques, des personnes atteintes d'affections hépatiques, de typhus, dans l'urine pendant les maladies du foie, le typhus et la variole, dans les déjections des cholériques, dans différents organes d'animaux inférieurs. La leucine est un produit de décomposition des matières albuminoïdes par les acides, les alcalis et la putréfaction.

La leucine pure forme des lamelles et des écailles incolores et nacrées, qui sont grasses au toucher, insipides et inodores, et qui à 170° se subliment sans décomposition en flocons laineux analogues à l'oxyde de zinc. Chauffée plus fortement, elle fond et se décompose avec formation d'amylamine et d'acide carbonique. Au microscope elle paraît sous forme de masses composées de fines aiguilles, réfractant fortement la lumière, groupées concentriquement et ressemblant quelquefois à des gouttelettes graisseuses arrondies (fig. 81 ; voyez aussi. *Funke, Atlas*, pl. IV, fig. 2 ; *Robin* et *Verdeil, Atlas*, pl. XLII, fig. 1 et pl. XLIII, fig. 1).

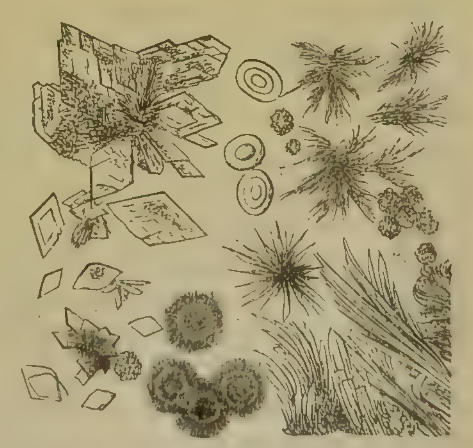


Fig. 81. — Leucine (différentes formes cristallines).

La leucine se dissout dans 27 parties d'eau froide et dans 625 parties d'alcool à 0,82, elle est beaucoup plus soluble dans l'eau bouillante et l'esprit-de-vin, insoluble dans l'éther. Par le refroidissement de ses solutions

bouillantes dans l'esprit-de-vin elle se précipite en majeure partie. Ses solutions sont sans action sur les couleurs végétales.

1. Les solutions aqueuses de la leucine ne sont pas précipitées par les sels métalliques, comme les *sels de fer*, de *cuivre*, de *mercure*, d'*argent* et de *plomb*.

2. Mais, si l'on mélange une solution de leucine avec de l'*acétate neutre de plomb*, si l'on chauffe à l'ébullition et si l'on ajoute avec précaution de l'*ammoniaque*, il se sépare une combinaison de *leucine* et d'*oxyde de plomb* sous forme de lamelles miroitantes.

3. Les *acides sulfurique, azotique* et *chlorhydrique* dissolvent la leucine en formant avec elle des combinaisons cristallisables facilement solubles. Si l'on mélange une solution concentrée de *chlorhydrate de leucine* avec une solution concentrée de *chlorure de platine*, il se sépare du *chlorhydrate de platine et de leucine* sous forme de grains jaunes, qui sont assez facilement solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool.

4. Si sur une lame de platine on évapore avec précaution de la leucine avec de l'*acide azotique*, il reste un résidu incolore, qui se dissout à chaud dans un peu de *lessive de soude* et qui roule comme une goutte d'huile sur la lame de platine chaude, sans la mouiller (*Scherer*).

5. Si l'on fond de la leucine avec de l'*hydrate de potasse*, elle donne de l'*acide valérianique*, avec formation simultanée d'acide carbonique, d'hydrogène et d'ammoniaque.

6. Lorsqu'on mélange une solution de leucine pure avec un peu de *chair* ou d'*albumine*, et qu'on abandonne le tout à une température moyenne, la leucine se décompose.

7. Le *permanganate de potasse* transforme la leucine en solution alcaline en acide valérianique, acide oxalique, acide carbonique et ammoniaque.

Recherche. — Elle est toujours basée sur sa séparation et sur l'étude de ses propriétés. Ses formes très-caractéristiques sont d'une grande valeur pour la détermination de cette substance : ce sont des masses ovoïdes ou parfaitement rondes, réfractant fortement la lumière, offrant sur ce point beaucoup d'analogie avec les cellules graisseuses, et présentant quelquefois des stries rayonnées. Les figures données par *Robin* et *Verdeil* (*loc. cit.*), sont très-fidèles, quoique un peu trop foncées.

Préparation avec les organes glanduleux. — A l'aide du procédé suivant, il est facile d'extraire la leucine de ces organes, qui ordinairement renferment en même temps de la tyrosine. Les tissus tout à fait frais, après avoir été hachés ou triturés avec des perles de verre, sont broyés avec de l'eau et exprimés. De l'extrait ainsi obtenu on élimine par ébullition les matières albuminoïdes et l'on précipite le liquide filtré par l'*acétate basique de plomb*. On filtre pour séparer le précipité plombique, on élimine le plomb du liquide filtré par l'*hydrogène sulfuré*, on évapore à consistance d'un sirop peu épais le liquide séparé par filtration du sulfure de plomb, et on laisse reposer quelque temps : de la leucine et un peu de tyrosine se

séparent alors sous forme de masses mamelonnées et de croûtes colorées en jaune. En évaporant encore l'eau-mère on en obtient en général de nouvelles quantités. On purifie le produit brut ainsi obtenu en le dissolvant dans de l'esprit-de-vin bouillant à 60 ou 70° ; la tyrosine présente reste non dissoute, tandis que la leucine se sépare par le refroidissement du liquide filtré bouillant. On la purifie par cristallisations répétées dans l'esprit-de-vin bouillant, mais, bien qu'elle soit parfaitement blanche, elle retient encore opiniâtrement une petite quantité d'une substance sulfurée. Pour la dépouiller de cette dernière, on la dissout dans une *lessive de potasse étendue*, on ajoute une solution d'*oxyde de plomb dans la potasse*, et l'on fait bouillir pendant une demi-heure. On filtre pour séparer le sulfure de plomb qui peut se former, on neutralise exactement le liquide filtré avec de l'*acide sulfurique étendu*, on évapore à sec au bain-marie, on pulvérise le résidu, et on le fait bouillir avec de l'esprit-de-vin à 60 ou 70°. Par le refroidissement du liquide filtré bouillant, la leucine se sépare maintenant à l'état pur.

Pour extraire la leucine de l'urine, lorsque ce liquide en renferme, on procède d'une manière analogue.

Butalanine, $C^{10}H^{11}AzO^4$. — Cet amido-acide, homologue de la leucine, a été trouvé une fois dans le pancréas, à côté de la leucine. La butalanine se présente sous forme de cristaux blancs, brillants, prismatiques, reconnaissables à l'œil nu ; elle a une saveur piquante un peu amère, elle se dissout plus difficilement dans l'esprit-de-vin que la leucine, et elle donne, avec de l'acide chlorhydrique et l'acide azotique, des combinaisons cristallisables.

§ 115.

TYROSINE.

Composition centésimale : carbone 59.67, hydrogène 6.08, azote 7.73, oxygène 26.52.
Formule : $C^{18}H^{11}AzO^6$.

État naturel : Elle se rencontre dans quelques glandes (rate, pancréas), dans le foie malade, dans les affections de ce dernier organe on la trouve aussi dans la veine hépatique et dans la veine-porte, dans la bile des typhiques, dans les crachats des malades atteints d'affections bronchiques croupeuses, dans les écailles cutanées des pellagreux, dans l'urine des personnes atteintes de ramollissement du foie, dans les organes d'animaux inférieurs, notamment chez les arthropodes, où sa présence est assez fréquente.

A l'état pur, la tyrosine constitue une masse cohérente blanche comme la neige, soyeuse, qui se compose de longues aiguilles superposées, lesquelles sont, à leur tour, formées de petites aiguilles groupées en étoiles (fig. 82, voyez aussi *Funke*, *Atlas*, pl. IV, fig. 5). Elle est insipide et inodore, très-difficilement soluble dans l'eau froide, assez soluble dans les acides minéraux et les alcalis, mais soluble dans l'alcool et l'éther. De sa solution

ammoniacale elle se sépare sans altération par évaporation spontanée, mais en cristaux volumineux. Les acides la précipitent de sa solution alcaline. Chauffée sur une lame de platine, elle brûle sans résidu, en répandant une odeur de corne brûlée.

1. Si l'on évapore avec précaution de la tyrosine avec de l'*acide azotique* bouillant, il reste de l'*azotate de nitrotyrosine* sous forme d'un résidu *jaune*, qui est coloré en *brun rouge* foncé par la *potasse* et l'*ammoniaque*. Si l'on chauffe plus fortement après l'addition du dernier réactif, il se développe une coloration brun-noir.



Fig. 82. — Tyrosine.

2. Une solution de tyrosine est précipitée à l'ébullition par l'*azotate de bioxyde de mercure* neutre en flocons blanc-jaunâtre. Si l'on ajoute ensuite quelques gouttes d'*acide azotique fumant*, mélangé avec beaucoup d'eau, et si on chauffe de nouveau à l'ébullition, le précipité prend une couleur *rouge foncé*. Si la quantité de la tyrosine est très-faible, le liquide, qui ne fait d'abord que se troubler, se colore en rose pâle, et ce n'est qu'au bout de quelque temps que des flocons rouge foncé se déposent, tandis que le liquide devient incolore (*L. Meyer*).

3. Si l'on dépose un peu de tyrosine sur un verre de montre, et si on l'humecte avec 1 ou 2 gouttes d'*acide sulfurique* concentré, elle se dissout avec une coloration rouge passagère ; si ensuite on abandonne le verre à lui-même pendant une demi-heure après l'avoir couvert, si on étend avec de l'eau, si on sature avec du *carbonate de baryte*, si on filtre et si on ajoute au liquide filtré une solution de *perchlorure de fer neutre*, on voit immédiatement apparaître une coloration *violette* magnifique. Cette réaction est extrêmement sensible, et elle repose sur la formation de l'acide sulfotyrosique, dont les sels neutres donnent, avec le perchlorure de fer, une coloration violet foncé. Elle porte le nom de *réaction de Piria*. Sa sensibilité est diminuée par la présence simultanée de la leucine.

Recherche. — La recherche de la tyrosine exige également la préparation de ce corps à l'état pur et l'étude de ses propriétés. On procède exactement comme on l'a dit à propos de la recherche de la leucine. On la sépare de cette dernière en traitant la leucine brute par l'esprit-de-vin bouillant, qui ne dissout pas la tyrosine. On dissout le résidu dans aussi peu d'eau chaude que possible, et l'on abandonne le liquide à cristallisation. Ordinairement, la tyrosine a cristallisé au bout de 24 heures, et elle peut être purifiée par cristallisations répétées dans l'eau bouillante. Lorsque la tyrosine est en quantité prédominante, les extraits concentrés laissent d'abord déposer la leucine, à cause de sa difficile solubilité, c'est ce qui arrive notamment

avec l'urine. Au microscope on observe les formes cristallines indiquées précédemment.

La tyrosine, telle qu'on peut la rencontrer dans les analyses zoochimiques, pourrait à la rigueur être confondue avec la leucine, mais elle se distingue de cette dernière par les propriétés suivantes : elle *n'est pas sublimable*, mais la leucine l'est; elle brûle en dégageant une odeur de poils grillés, elle est *difficilement soluble dans l'eau* (la leucine s'y dissout assez facilement), *insoluble dans l'alcool absolu*, et elle se présente toujours en masses soyeuses composées de fines aiguilles groupées concentriquement, qui se font remarquer par leur grand volume lorsqu'elles cristallisent dans l'eau et par la rétraction considérable qu'elles éprouvent en se desséchant. Les caractères microscopiques et chimiques permettent d'arriver à un résultat certain.

§ 116.

CHOLINE OU NÉVRINE.

Composition centésimale : carbone 49.59, hydrogène 17.40, azote 11.57, oxygène 26.44; (détermination effectuée avec le sel double d'or).

Formule : $C^{10}H^{15}AzO^{4}$.

État naturel : Elle a été trouvée d'une manière positive dans la bile du bœuf et du porc, dans le cerveau et dans le jaune d'œuf; dans ce dernier, combinée avec la lécithine (voyez cette substance).

C'est une substance résineuse, déliquescente, à réaction fortement alcaline; elle attire l'acide carbonique de l'air et se transforme en un carbonate qui a également une réaction fortement alcaline. La choline n'est pas volatile; lorsqu'on la chauffe, elle se décompose en dégageant de la *triméthylamine*.

La choline se mêle en toutes proportions avec l'eau ; si on chauffe à l'ébullition les solutions aqueuses *étendues*, elles ne s'altèrent pas sensiblement. Mais si on fait bouillir les solutions concentrées, la choline se dédouble en *triméthylamine* et *glycol éthylénique*.

La choline se combine avec les *acides chlorhydrique*, *sulfurique*, *azotique* et *oxalique* pour former des sels très-solubles, la plupart déliquescents et difficilement cristallisables.

1. La solution aqueuse du chlorhydrate de choline donne, avec une solution modérément concentrée de *chlorure d'or*, un précipité cristallin jaune pur de *chlorhydrate de chlorure d'or et de choline*. Ce sel double est difficilement soluble dans l'eau froide, mais il se dissout dans l'eau bouillante, et et par le refroidissement de cette dissolution il se sépare en petites aiguilles jaunes. Sous le microscope, le sel cristallise en lamelles rhombiques. Calciné, il laisse 45,45 p. 100 d'*or*.

2. Si à une dissolution concentrée de chlorhydrate de choline on ajoute une dissolution de *chlorure de platine*, il ne se forme pas de précipité, mais si l'on verse de l'alcool, le *chlorhydrate de chlorure de choline et de platine*, insoluble dans l'alcool, se sépare en flocons jaunes; en redissolvant ce sel

dans l'eau et abandonnant la liqueur à l'évaporation spontanée, on l'obtient en magnifiques prismes clinorhombiques de couleur rouge orange. Le sel pur laisse après calcination 31,87 p. 100 de *platine*.

Recherche. — En présence des connaissances encore assez imparfaites que nous possédons sur cette base, sa recherche ne peut reposer que sur la préparation des combinaisons doubles d'or et de platine, qui sont très-caractéristiques et très-faciles à obtenir pures.

On extrait la choline de la bile d'après le procédé suivant, qui est assez compliqué : la bile est bouillie avec de l'eau de baryte et séparée par filtration de la matière colorante, de la cholestérine, du mucus, etc., précipités par la baryte; le liquide filtré est bouilli sans interruption pendant 12 heures avec de l'eau de baryte; la baryte et l'acide cholalique sont ensuite précipités par l'acide sulfurique, le liquide filtré est évaporé au bain-marie, et on ajoute de l'acide sulfurique tant qu'il se dégage de l'acide chlorhydrique. Le résidu est épuisé par l'esprit-de-vin, qui laisse les sulfates, la taurine, etc. non dissous, la solution est évaporée et bouillie avec de l'hydrate d'oxyde de plomb. Le liquide filtré est débarrassé du plomb par l'hydrogène sulfuré et évaporé de nouveau au bain-marie; le résidu est repris par l'esprit-de-vin, et la solution ainsi obtenue est transformée par addition d'un peu d'*acide chlorhydrique* et de *chlorure d'or* ou de *platine* en la *combinaison d'or* ou de *platine*. Par traitement du chlorhydrate avec l'oxyde d'argent humide on obtient la base libre.

On obtient aussi la choline en décomposant par l'eau de baryte le chlorhydrate de lécithine, que l'on peut préparer facilement avec le cerveau et le jaune d'œuf (voyez page 161). le liquide, séparé par filtration du dépôt visqueux qui se forme, est traité par l'acide carbonique, qui précipite la baryte; il est ensuite évaporé et épuisé par l'alcool, et on obtient ainsi une solution de laquelle du chlorure de platine et de choline est immédiatement précipité par le chlorure de platine.

§ 117.

TAURINE.

Composition centésimale : carbone 19.20, hydrogène 5.60, azote 11.20, soufre 25.60, oxygène 38.40.

Formule : $C^4H^7AzS^2O^6$.

État naturel : Elle se trouve dans le canal intestinal et dans les excréments comme produit de décomposition des acides biliaires. Il paraît qu'elle se rencontre à l'état normal dans les muscles d'un grand nombre de poissons, dans différents organes des plagiostomes, dans les muscles des mollusques, dans les reins et les poumons de différents mammifères, dans la chair du cheval; à l'état pathologique elle existe dans le sang et les exsudations, dans l'urine (ictère et maladies du foie?). C'est un produit de la décomposition des acides biliaires par les acides, les alcalis et la putréfaction.

La taurine forme des prismes à six faces, incolores, parfaitement transparents avec surfaces miroitantes et pointements obliques à 4 ou 6 faces. La forme fondamentale est un prisme rhombique droit (fig. 83; voyez aussi *Funke*, Atlas, pl. V, fig. 1).

Les cristaux de taurine sont durs, ils craquent entre les dents, leur saveur est un peu fraîche, ils sont inaltérables à l'air, se dissolvent facilement dans l'eau, difficilement dans l'esprit-de-vin (dans 573 parties), et sont tout à fait insolubles dans l'alcool absolu et dans l'éther. La solution aqueuse n'exerce aucune réaction sur les couleurs végétales, et elle n'est précipitée ni par les *sels métalliques* ni par l'*acide tannique*. Les *acides minéraux* dissolvent la taurine à l'ébullition, mais elle se sépare inaltérée de ces dissolutions; elle ne peut se combiner ni avec les acides, ni avec les bases ou les sels.

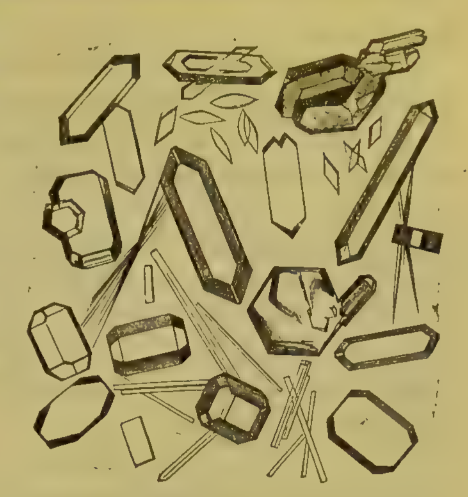


Fig. 83. — Taurine.

Les réactions suivantes sont particulièrement propres pour reconnaître la taurine :

1. Si l'on chauffe les cristaux de la taurine sur une lame de platine, ils se gonflent, brunissent, fondent en dégageant de l'*acide sulfureux* et des vapeurs empyreumatiques, et laissent un charbon difficilement combustible.

2. Si l'on calcine de la taurine avec du carbonate de sodium, et si l'on arrose la masse calcinée avec des *acides*, il se dégage *une grande quantité d'hydrogène sulfuré*.

3. Si l'on dissout de la taurine dans la potasse caustique, et si l'on concentre la solution par ébullition, tout l'azote se dégage sous forme d'ammoniaque, et il reste dans le résidu du *sulfite* et de l'*acétate de potasse*.

Ces phénomènes reposent sur la grande richesse de la taurine en soufre, qui est si intimement combiné qu'il ne peut pas être découvert par *voie humide*.

L'*acide hypoazotique* transforme la taurine en *acide iséthionique*, azote et eau.

Recherche. — La recherche de la taurine repose sur sa préparation. Lorsqu'il s'agit de savoir si une bile fournit de la taurine, c'est-à-dire si elle renferme de l'acide taurocholique, on l'abandonne à elle-même à une température moyenne, en ayant soin de remplacer l'eau qui s'évapore, jusqu'à ce que sa réaction faiblement alcaline soit devenue nettement acide et que l'acide acétique précipite le liquide. On la précipite ensuite complètement par ce dernier acide, on filtre et on évapore à sec au bain-marie le liquide filtré. Le résidu traité par l'alcool laisse la taurine non dissoute. Si la quantité de la taurine présente est trop faible pour que l'on puisse faire des

expériences comparatives, on peut avoir recours au microscope; dans le cas contraire il ne faut pas perdre de vue les réactions qui indiquent la présence du soufre. On recherche *avant tout* comment les cristaux se comportent quand on les chauffe sur une lame de platine, on en fond une partie avec du carbonate de soude, et on en fait bouillir une autre avec de la potasse caustique. L'examen microscopique et l'analyse élémentaire donnent des résultats tout à fait certains.

Si l'on recherche la taurine dans des excréments ou des matières analogues, on évapore à sec, on épuise complétement par l'eau froide, on évapore l'extrait aqueux et l'on mélange avec de l'alcool. S'il y a de la taurine, on doit la trouver dans le résidu.

§ 118.

CYSTINE.

Composition centésimale : carbone 27.75, hydrogène 5.78, azote 11.57, soufre 26.45, oxygène 26.45.
Formule : $C^6H^7AzS^2O^4$.

État naturel : La cystine se rencontre dans des calculs rénaux et vésicaux très-rares, dans l'urine pathologique, où elle se trouve dissoute ou sous forme de sédiments. Elle a en outre été rencontrée dans les reins du bœuf et dans le foie d'un ivrogne mort du typhus.

La cystine, telle qu'elle existe dans les calculs formés de cette substance, constitue une masse jaune sale, transparente, irrégulièrement cristallisée; dans les sédiments elle offre une forme cristalline microscopique très-caractérisée : ce sont des tables hexagonales en général très-régulières, parfaitement transparentes, fréquemment superposées et à contours nets; dans l'urine ammoniacale elle cristallise en prismes assez épais, offrant quelquefois une disposition rayonnée. (Fig. 84; voyez aussi *Funke*, *Atlas*, pl. III, fig. 6; *Robin* et *Verdeil*, pl. XXXIII).

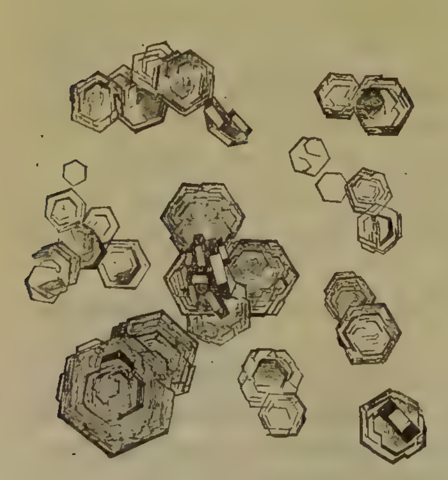


Fig. 84. — Cystine.

La cystine est inodore et insipide, sans réaction sur les couleurs végétales, insoluble dans l'eau et l'alcool, mais soluble dans les *acides minéraux* et dans l'*acide oxalique*. Elle forme avec ces acides des combinaisons salines facilement décomposables; elle n'est pas dissoute par l'*acide acétique* et l'*acide tartrique*.

Pour reconnaître la cystine on se sert des réactions suivantes :

1. L'*acide azotique* décompose la cystine à l'ébullition et la transforme en une masse brun sale.

2. Elle est facilement dissoute par les *alcalis fixes caustiques et carbonatés*, ainsi que par l'*ammoniaque caustique*, mais non par le *carbonate d'ammoniaque*. Elle est facilement précipitée de ses solutions *acides* par le *carbonate d'ammoniaque*, de ses solutions *alcalines* par l'*acide acétique*.

3. Si l'on dissout la cystine dans une *lessive de potasse*, et si l'on fait bouillir avec une dissolution d'*oxyde de plomb* dans la *potasse caustique*, il se forme un abondant précipité de *sulfure de plomb*.

4. Lorsqu'on la chauffe sur une lame de platine, elle ne fond pas, s'enflamme, et brûle avec une flamme *vert bleu*, en dégageant une odeur acide piquante, analogue à celle de l'acide cyanhydrique et très-caractéristique. Soumise à la distillation sèche, elle donne une huile d'une odeur infecte, de l'ammoniaque et un charbon poreux.

5. Si l'on fait bouillir de la cystine avec des *alcalis*, elle dégage de l'*ammoniaque* et un gaz facilement inflammable brûlant avec une flamme bleue.

6. Lorsqu'on chauffe à l'ébullition de la cystine avec quelques gouttes de *lessive de soude* sur une *lame d'argent*, il se forme sur celle-ci une tache noire adhérente de sulfure d'argent.

[7. Si on dissout la cystine ou un calcul de cette substance dans une petite quantité d'une *solution alcaline*, si on étend le liquide refroidi avec de l'eau et si on ajoute une solution de nitroprussiate de potasse, on obtient une belle coloration *violette* (*J. Müller*).]

Recherche. — Pour rechercher la cystine dans les calculs qui renferment ce corps, on les dissout dans la potasse caustique et l'on mélange la solution bouillante avec de l'acide acétique en excès; par le refroidissement lent de la liqueur, la cystine se sépare. On peut aussi dissoudre dans l'ammoniaque le calcul en question et abandonner la solution à l'évaporation spontanée : la cystine cristallise alors en lames épaisses.

La cystine est surtout caractérisée par sa forme cristalline, sa solubilité dans les acides et les alcalis, ainsi que par les phénomènes qu'elle présente quand on la chauffe. Lorsqu'il s'agit de savoir si une concrétion renferme de la cystine, on procède comme il a été indiqué précédemment. Si l'on réussit à obtenir de cette manière des cristaux ressemblant à de la cystine, on étudie leurs propriétés; on en dissout une partie dans la potasse, on mélange avec une solution d'oxyde de plomb dans la potasse et l'on fait bouillir. S'il y a de la cystine, il se sépare du sulfure de plomb. Si la cystine doit être recherchée dans des sédiments urinaires, on la reconnaîtra à sa forme cristalline, qui devra être étudiée au microscope. Cependant comme l'acide urique cristallise aussi quelquefois sous le microscope en tables hexagonales, l'examen au microscope *seul* n'est pas suffisant pour permettre une conclusion positive, et le sédiment doit être étudié avec plus de soin. Si le sédiment se compose d'acide urique, il donne, lorsqu'on le chauffe avec de l'acide azotique, un beau résidu rouge pourpre; si au contraire il se compose de cystine, le résidu offre une couleur brun sale. La cystine peut être séparée par l'eau bouillante des urates qui peuvent y être mélangés; ce liquide dissout les urates, mais laisse la cystine non dissoute.

SEPTIÈME GROUPE

PIGMENTS ANIMAUX

§ 119.

Nous n'avons en général que des connaissances très-imparfaites sur les pigments animaux, on a préparé notamment plusieurs substances de ce genre, qui certainement ne préexistaient pas dans les matières desquelles elles ont été extraites, mais qui sont plutôt des produits de l'action des réactifs employés pour l'extraction. Un grand nombre sont complétement dépourvus de caractères suffisants pour leur assigner une individualité chimique; ce sont des substances visqueuses, amorphes, de couleur mal déterminée, et pour lesquelles le nom qui leur a été donné, est souvent ce qu'il y a de plus caractéristique.

Tous les pigments animaux paraissent contenir de l'azote et ils possèdent à un degré plus ou moins élevé la propriété d'éprouver des changements sous l'influence de l'air et de la lumière.

Nous ne nous occuperons ici que des mieux caractérisés.

§ 120.

BILIRUBINE.

Synonymes : Cholépyrrhine, biliphéine, bilifulvine, hématoïdine.
Composition centésimale : carbone 67.14, hydrogène 6.29, azote 9.79, oxygène 16.78.
Formule : $C^{32}H^{18}Az^{2}O^{6}$.

État naturel : Elle se trouve dans les calculs biliaires, en petite quantité dans la bile de l'homme, du chien et du chat; la bile du bœuf n'en renferme pas; à l'état pathologique elle existe dans l'urine et dans le sang; on la trouve en cristaux microscopiques dans les extravasations sanguines, ainsi que dans le sang des nouveau-nés et des fœtus morts et putréfiés.

Elle se présente sous forme d'une poudre amorphe jaune orange, ou en prismes clinorhombiques rouges, lorsqu'elle se sépare de ses dissolvants. *Funke*, *Atlas*, pl. IX, fig. 4.

Elle est peu soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, facilement soluble à chaud dans le sulfure de carbone, la benzine et le chloroforme. Elle est précipitée par l'esprit-de-vin de ses solutions dans le chloroforme.

Les *alcalis* dissolvent la bilirubine avec une couleur jaune rouge. Mais les solutions alcalines exposées au contact de l'air se colorent en *vert*, et le changement est plus rapide quand on fait passer un courant d'air à travers la liqueur. Elle se dissout aussi dans les *carbonates alcalins*, mais elle est précipitée des solutions alcalines par l'*acide chlorhydrique*. Les combinaisons alcalines de la bilirubine sont insolubles dans le *chloroforme*, aussi

lorsqu'on ajoute de la *potasse* ou de la *soude* étendue à la *solution chloroformique* de la bilirubine il se produit des précipités. C'est aussi pour cette raison que l'on doit *acidifier* la bile (du chien) à laquelle on veut enlever la bilirubine, avant de la traiter par le chloroforme.

Les réactions suivantes sont surtout caractéristiques :

1. Lorsque dans les solutions aqueuses alcalines de la bilirubine on ajoute de l'*acide azotique* contenant un peu d'*acide azoteux* (par exemple de l'acide azotique exposé pendant longtemps à la lumière solaire) ou un mélange d'*acide azotique concentré pur* et d'*acide sulfurique*, il se produit une coloration d'abord *verte*, puis *bleue*, puis *violette*, puis *rouge* et enfin *jaune;* ces colorations, qui correspondent à différentes phases d'oxydation de la bilirubine et que l'on peut toutes obtenir isolément, offrent au spectroscope des bandes d'absorption caractéristiques (*Jaffé*).

Si en produisant la réaction on évite d'agiter, toutes les colorations se montrent en même temps et superposées. Cette réaction (*réaction de Gmelin*) est aussi caractéristique que sensible. Mais comme l'alcool peut offrir avec l'acide azotique contenant de l'acide azoteux des phénomènes de coloration analogues, il est nécessaire, si l'on veut avoir un résultat positif, d'exclure la présence de l'alcool.

2. Si à une solution de bilirubine dans le *chloroforme* on ajoute de l'*acide sulfurique concentré*, le liquide se colore en vert.

3. Les solutions *ammoniacales* de la bilirubine sont précipitées par le *chlorure de calcium*, le *chlorure de baryum*, l'*acétate neutre* et *basique de plomb*, et par *l'azotate d'argent*. Le précipité produit par le chlorure de calcium, la combinaison calcaire de la bilirubine, est, après avoir été desséché, brillant, vert foncé et réductible en une poudre brun foncé.

4. La bilirubine se dissout dans l'*acide sulfurique concentré* avec une couleur brunâtre. Si l'on introduit cette dissolution dans l'eau, il se sépare des flocons vert foncé, qui se dissolvent dans l'esprit-de-vin avec une magnifique couleur *violette.*

Recherche. — Pour extraire la bilirubine des calculs biliaires *de l'homme*, on pulvérise ceux-ci, on épuise d'abord avec de l'éther pour éliminer la cholestérine, on fait bouillir le résidu avec de l'eau, et ensuite on traite par l'acide chlorhydrique étendu. Ce qui reste non dissous est débarrassé de l'acide chlorhydrique par des lavages à l'eau, puis desséché et bouilli avec du chloroforme, tant que celui-ci se colore. On distille le chloroforme et on traite le résidu par l'alcool absolu, qui dissout la *bilifuscine* (voyez plus loin), mais laisse la bilirubine non dissoute. On lave cette dernière avec de l'éther et de l'alcool pour éliminer le reste des matières étrangères, on la dissout dans le chloroforme, on évapore un peu et on la précipite par l'esprit-de-vin.

Pour obtenir la bilirubine de la *bile du chien*, on acidifie ce liquide avec un peu d'acide acétique, puis, en évitant autant que possible le contact de l'air, on agite avec du chloroforme, tant que celui-ci absorbe du pigment, puis, après avoir évaporé une partie de la solution chloroformique colorée

en jaune d'or on la soumet à l'examen microscopique (*cristaux d'hematoïdine*), et l'on traite une autre portion comme il a été dit précédemment, pour obtenir le pigment pur. Des traces même très-faibles de bilirubine peuvent être découvertes par la réaction de *Gmelin.*

§ 121.

BILIVERDINE.

Composition centésimale : carbone 60.00, hydrogène 6.25, azote 8.75, oxygène 25.00.
Formule : $C^{32}H^{10}Az^{2}O^{10}$.

État naturel : Elle n'a pas encore été trouvée avec certitude toute formée dans les calculs biliaires, on ne l'y a rencontrée que comme produit d'oxydation de la bilirubine. Elle est peut-être contenue dans la bile verte du bœuf et dans la bile humaine colorée en vert, ainsi que dans l'urine ictérique verte.

La biliverdine pure est une poudre verte, insoluble dans l'eau et dans l'éther, ainsi que dans le chloroforme, mais elle est soluble dans l'alcool, avec lequel elle donne des solutions vert bleu.

Elle présente les réactions suivantes :

1. Les *alcalis* dissolvent la biliverdine avec une couleur verte, les *carbonates alcalins* agissent de la même manière. Elle est précipitée en flocons vert foncé de ses solutions alcalines. Lorsqu'on abandonne les solutions alcalines pendant longtemps à elles-mêmes, la biliverdine se transforme en biliprasine.

2. L'*acide acétique cristallisable* dissout également la biliverdine; par l'évaporation de cette solution, elle se sépare en lamelles rhombiques vertes mal formées.

3. Si à une solution alcaline de biliverdine on ajoute de l'*acide azotique* contenant une trace d'*acide azoteux*, un mélange d'acide sulfurique concentré et d'acide azotique, on voit apparaître la même série de colorations qu'avec la bilirubine, qui naturellement ne commence que par la nuance bleue.

Recherche. — En présence de l'état actuel de nos connaissances, elle ne peut être basée que sur les réactions que l'on vient d'indiquer, ainsi que sur la manière dont la biliverdine se comporte vis-à-vis des dissolvants. La coloration verte de la bile n'est point une preuve de la présence de la biliverdine, il en est de même de la coloration verte de l'urine ictérique.

§ 122.

BILIFUSCINE.

Composition centésimale : carbone 63.15, hydrogène 6.57, azote 9.21, oxygène 21.07.
Formule : $C^{32}H^{20}Az^{2}O^{8}$.

État naturel : On l'a extraite en petite quantité de calculs biliaires humains.

C'est une masse poreuse, brillante, presque noire, qui broyée donne une poudre vert brun foncé. Elle est peu soluble dans l'eau, dans l'éther et dans le chloroforme, elle se dissout facilement dans l'alcool avec une couleur brun foncé. La solution alcoolique très-étendue offre la couleur de l'urine ictérique.

La bilifuscine est soluble dans les *alcalis étendus* avec une couleur brun rouge et elle est précipitée de ses dissolutions par l'*acide chlorhydrique* en *flocons bruns*. Le *chlorure de calcium* produit dans la solution *ammoniacale* un précipité, qui est une combinaison de chaux et de bilifuscine.

Les solutions alcalines de la bilifuscine abandonnées au contact de l'air se décomposent en donnant lieu à la formation de substances humiques.

Recherche. — Pour extraire la bilifuscine des calculs biliaires humains, on traite d'abord ceux-ci exactement comme on l'a dit précédemment (§ 120). On évapore la solution chloroformique contenant la bilirubine et la bilifuscine, et l'on traite le résidu par l'alcool absolu, qui dissout la bilifuscine et laisse la bilirubine non dissoute. On évapore à sec la solution alcoolique, on fait digerer le résidu avec de l'éther, puis avec du chloroforme, on dissout de nouveau dans l'alcool absolu et l'on évapore.

§ 123.

BILIPRASINE.

Composition centésimale : carbone 56.81, hydrogène 6.50, azote 8.28, oxygène 28.41.
Formule : $C^{32}H^{22}Az^{2}O^{12}$.

État naturel : On la trouve dans les calculs biliaires de l'homme, dans la bile du bœuf et probablement dans l'urine ictérique.

C'est une masse cassante, noire, brillante, qui peut être réduite en une poudre vert foncé. Elle est insoluble dans l'eau, l'éther et le chloroforme, soluble dans l'alcool avec une belle couleur verte, qui passe au brun, lorsqu'on ajoute des alcalis (ce qui la distingue de la biliverdine).

La biliprasine se dissout dans les *solutions alcalines* avec une couleur *brune.* Les solutions étendues ont la couleur d'une urine ictérique, fortement pigmentée. Les acides la précipitent en flocons *verts* des solutions alcalines (ce qui la distingue de la bilifuscine).

En présence de l'*acide azotique* contenant de l'*acide azoteux*, les solutions de la biliprasine se comportent comme celles de la bilirubine et de la biliverdine. Seulement le bleu apparaît très-tard dans les zones colorées.

Recherche. — Dans les calculs biliaires, la biliprasine se trouve dans le résidu que l'on obtient après le traitement de ce dernier par l'éther, l'eau, l'acide chlorhydrique et le chloroforme. On épuise ce résidu par l'alcool, on évapore la solution, on traite le résidu par l'éther, puis par le chloroforme, on dissout de nouveau dans un peu d'alcool froid, et l'on évapore. La biliprasine se distingue de la biliverdine, en ce que ses solutions alcooliques sont colorées en brun par les alcalis ; de la bilifuscine, en ce que les acides précipitent avec une couleur verte la biliprasine de ses solutions alcalines.

§ 124.

RECHERCHE DES PIGMENTS BILIAIRES DANS LES LIQUIDES ANIMAUX.

A. *Dans l'urine.*

L'urine qui contient des pigments biliaires a une couleur foncée, elle est brune, brun vert, brun rouge, vert foncé ou vert d'herbe ; elle mousse fortement, quand on l'agite, et teint en jaune ou en verdâtre un papier à filtrer qu'on y plonge. Les méthodes suivantes sont surtout convenables pour un examen plus approfondi :

1. Dans un petit verre à réaction terminé en pointe inférieurement, on verse un échantillon d'urine, et, en évitant toute secousse, on ajoute avec précaution, à l'aide d'une pipette, de l'*acide azotique* contenant de l'*acide azoteux* (de l'acide azotique devenu jaune à la suite d'une longue exposition à la lumière est ce qu'il y a de plus convenable), qu'on laisse couler goutte à goutte le long des parois du verre. Si la quantité du pigment biliaire n'est pas trop faible, il se forme, dans la pointe du verre, une zone colorée, qui passe du *vert* au *bleu*, au *violet*, au *rouge* et au *jaune*. En présence de la bilirubine, le vert apparaît toujours en premier lieu et son apparition à ce moment est caractéristique. Lorsqu'on évite de remuer le verre, les différentes couleurs se superposent de bas en haut, de façon que le vert apparaît toujours dans la partie la plus basse (réaction de *Gmelin*).

La sensibilité de la réaction est augmentée, lorsqu'on la modifie de la manière suivante :

Au fond d'un tube à essai on verse 2 ou 3 centimètres cubes d'acide azotique *pur*, on ajoute une goutte d'acide azotique contenant de l'acide azoteux, et, maintenant à l'aide d'une pipette, on fait couler lentement de l'urine, de manière que les deux liquides ne se mélangent que peu à peu. La zone colorée apparaît alors aux surfaces de contact, le vert en premier lieu, puis les autres couleurs (*Kühne*).

La réaction de *Gmelin* est très-sensible ; son exécution exige cependant l'observation des précautions suivantes : Comme l'alcool donne naissance, avec l'acide azotique impur, à des phénomènes de coloration analogues, il ne faut *jamais* employer pour l'essai des extraits alcooliques. Si l'on a de pareils extraits, il faut les évaporer et reprendre les résidus par l'eau. Les urines, qui renferment beaucoup d'*indican*, donnent, avec l'acide azotique, même dans le cas de la présence de pigments biliaires, des zones rouge et violette ; aussi doit-on toujours constater si le vert apparaît en premier lieu ; si cela n'est pas, la réaction ne prouve rien. Si l'urine en question contient de l'albumine, la présence de cette matière ne présente aucun inconvénient. Le coagulum albumineux, qui, lors de l'addition de l'acide azotique entraîne avec lui une grande partie du pigment, prend immédiatement les colorations caractéristiques, et alors le vert et le bleu sont les nuances qui persistent le plus. Mais, si l'on a à essayer une urine contenant

du sang (de l'hémoglobine), on la précipite par l'acétate basique de plomb, on rassemble le précipité sur un filtre, on le lave, on le fait digérer avec du carbonate de soude, pour enlever le pigment, et on se sert du liquide filtré pour produire la réaction (*Hoppe-Seyler*).

2. On agite avec du *chloroforme* une grande quantité de l'urine acidifiée, en ajoutant le liquide par petites portions successives ; on laisse le chloroforme se déposer parfaitement limpide, on décante l'urine qui surnage, on porte sur un filtre humide le chloroforme, qui est ordinairement sous forme de petits globules, puis on arrose avec de l'eau, et le chloroforme traverse alors le filtre, après avoir repris la forme liquide. Si même il n'y avait que des traces de bilirubine, le chloroforme présente une couleur jaune, parfaitement distincte. On en laisse évaporer un échantillon sur un petit verre de montre, et l'on examine le résidu au microscope ; si l'on trouve des cristaux de bilirubine, on peut produire avec eux, sous le microscope, la réaction de *Gmelin*, que l'on obtient alors dans toute sa beauté.

Pour produire la réaction, on verse dans un petit verre un échantillon de la solution chloroformique, et on ajoute par-dessus de l'acide azotique contenant de l'acide azoteux. La réaction se manifeste maintenant *de haut en bas*, le vert occupe la partie supérieure, et le jaune l'inférieure. Cette méthode donne un résultat négatif, lorsqu'il n'y a pas de *bilirubine*, parce que, de tous les pigments biliaires connus, elle est seule facilement soluble dans le chloroforme.

Dans le cas où l'urine ne renferme pas de bilirubine, les méthodes suivantes doivent être recommandées pour la recherche des autres pigments biliaires.

3. On mélange l'urine avec de l'*acide chlorhydrique* et de l'*acide acétique*. S'il se produit une *couleur verte bien nette*, qui passe au brun après neutralisation avec de l'ammoniaque, on peut conclure à la présence de la *biliprasine*. La plupart des urines ictériques se comportent ainsi.

4. On mélange l'urine à essayer avec du *chlorure de baryum*, on rassemble le précipité sur un filtre, on le lave un peu avec de l'eau et on le fait bouillir avec de l'*alcool* et un peu d'*acide chlorhydrique* ; la solution prend une belle coloration verte (*Schérer*).

5. On mélange l'urine à essayer avec un *lait de chaux*, jusqu'à réaction alcaline, et on rassemble sur un filtre à plis le précipité, qui est jaunâtre, s'il y a un pigment ; on introduit une partie du précipité encore humide dans un tube d'essai, on ajoute de l'*alcool absolu* et assez d'*acide sulfurique étendu* pour que le liquide ait, après agitation, une réaction nettement acide. On laisse un peu déposer le précipité, on filtre et on chauffe le liquide filtré à ébullition, et sa couleur vert jaunâtre se transforme rapidement en *vert foncé* magnifique (*Huppert*). L'expérience ne réussit que si l'on a ajouté une quantité suffisante d'acide, et si la quantité du pigment n'est pas trop faible.

B. *Dans le sang et dans les autres liquides séreux.*

Le sérum sanguin des ictériques est fréquemment coloré fortement en jaune par des pigments biliaires. Pour rechercher ceux-ci, on peut produire directement la réaction de *Gmelin* avec le sérum, qui se sépare après la coagulation du sang, et après l'avoir préalablement étendu d'eau. Il n'est pas convenable de coaguler d'abord le sérum et d'essayer ensuite le liquide filtré, parce que la majeure partie du pigment se précipite avec le coagulum albumineux. S'il s'agissait de déterminer la bilirubine seule, ce qui, il est vrai, réussira rarement, on agiterait avec du chloroforme et l'on procéderait comme il est indiqué au n° 2.

Les pigments biliaires sont recherchés et découverts d'une manière analogue dans d'autres liquides séreux, ainsi que dans la *salive* et les *matières vomies*. On a indiqué précédemment avec détails comment on les recherche dans les *calculs biliaires*.

Matières colorantes de l'urine.

§ 125.

La couleur de l'urine est très-variable. A l'état normal, elle est jaune; pendant les maladies, on voit apparaître les colorations les plus variées, pouvant aller jusqu'au noir brun et qui naturellement doivent être occasionnées par la présence de certaines matières colorantes, et, dans tous les cas, celles-ci doivent être recherchées parmi les substances dites extractives. Seulement, jusqu'à présent, nos connaissances sur ces pigments sont extrêmement défectueuses, et on ne connaît pas notamment la substance qui est la cause de la couleur jaune de l'urine normale. Il est vrai que de nombreuses recherches ont été effectuées sur les matières colorantes de l'urine, et que des corps de nature très-différente ont été décrits et nommés; mais, d'un côté, les résultats obtenus ne s'accordent pas entre eux, et, d'un autre côté, on n'a nulle part la preuve que les substances extraites par les méthodes, ordinairement très-compliquées, se trouvaient bien toutes formées dans l'urine primitive; et fréquemment la méthode de recherche elle-même rend le contraire tout à fait probable. Il n'est pas mieux démontré que les substances décrites sont des individus chimiques et non des mélanges; ce sont pour la plupart des corps visqueux, toujours amorphes, de couleur foncée, qu'il est impossible de purifier. C'est pourquoi nous préférons ne décrire ici que quelques substances bien caractérisées, en renvoyant, pour les autres, aux grands ouvrages de chimie physiologique.

§ 126.

INDICAN. UROXANTHINE.

Composition non encore déterminée avec certitude.
Formule probable : $C^{52}H^{31}AzO^{34}$.

État naturel : On trouve l'indican dans l'urine normale, en petite quantité ; dans l'urine pathologique, souvent en grande quantité, notamment dans le cancer du foie ; il est aussi abondant dans l'urine de chien. Il communique à l'urine une coloration jaune intense.

Tel qu'on l'a obtenu jusqu'à présent (mais non parfaitement pur), l'indican forme un sirop brun clair, d'une saveur très-amère et nauséeuse, qui se dissout en toutes proportions dans l'eau et dans l'alcool, ainsi que dans l'éther. Les dissolutions sont précipitées par l'*acétate basique de plomb* et par l'*ammoniaque*.

Les réactions suivantes sont surtout caractéristiques :

1. Si l'on traite l'indican par l'*acide chlorhydrique* à la température ordinaire, ou si on le fait bouillir avec des acides étendus, il se dédouble en *indigo bleu*, qui se dépose sous forme d'une poudre bleue, et en *indiglucine*, qui est en dissolution ; cette dernière, à saveur sucrée, réduit facilement le bioxyde de cuivre, mais n'est pas fermentescible. Généralement il se forme en même temps de l'*indigo rouge* (*urrhodine*), de la *leucine* et des *acides gras volatils*.

2. Sous l'influence des ferments, surtout pendant la putréfaction de l'urine, notamment de l'urine albumineuse, l'indican éprouve une transformation analogue; il se forme aussi, en même temps, un peu d'*indigo blanc*. Ainsi s'explique l'apparition, à la surface des urines en putréfaction, de pellicules, quelquefois bleues et d'un éclat rouge métallique, et qui ne sont rien autre chose que l'indigo bleu cristallisé.

3. Si l'on fait bouillir des solutions alcalines d'indican, elles *brunissent* comme des solutions sucrées et elles réduisent les *sels de bioxyde de cuivre*.

Recherche. — Elle est basée sur la manière dont se comporte l'indican quand on le fait bouillir avec des acides, et sur sa préparation. On extrait l'indican de l'urine qui en renferme de grandes quantités en procédant comme il suit : on précipite le liquide par l'*acétate basique de plomb*, on filtre, on mélange le liquide filtré avec de l'*ammoniaque*, on rassemble le précipité sur un filtre, on le lave, on le suspend dans l'*alcool* et on le décompose par un courant d'*hydrogène sulfuré ;* on filtre pour séparer le sulfure de plomb et on évapore la solution alcoolique d'abord au bain-marie, puis dans le vide en présence d'acide sulfurique.

Dans les urines riches en indican on peut du reste reconnaître facilement cette matière de la manière suivante : on fait bouillir l'urine avec de l'*acide chlorhydrique* ou de l'*acide azotique*, et il se produit immédiatement

un précipité pulvérulent d'*indigo bleu*, qui se dépose lentement. Il faut éviter d'ajouter un excès d'acide azotique, parce que l'indigo formé s'oxyde et la coloration bleue disparaît.

Si l'urine ne renferme que de petites quantités d'indican, on se sert des méthodes suivantes :

a. On précipite le liquide avec de l'*acétate basique de plomb*, puis par l'*ammoniaque*, on rassemble le précipité sur un filtre, on l'arrose avec de l'*acide chlorhydrique concentré* et on abandonne le tout pendant quelques heures. L'indigo formé passe en majeure partie à travers le filtre, et il se dépose peu à peu dans le liquide filtré (*Hoppe-Seyler*).

b. Dans un tube à essai on mélange 20 ou 40 gouttes de l'urine à essayer avec 3 ou 4 centimètres cubes d'*acide chlorhydrique* très-fumant. S'il y a de l'indican, le mélange se colore en violet rouge ou en bleu intense. En ajoutant 2 ou 3 gouttes d'*acide azotique*, on augmente beaucoup la sensibilité de la réaction ; il se produit alors, avec des traces d'indican, non pas immédiatement, mais au bout de quelques minutes, une belle coloration violette, qui d'abord tire plus sur le bleu, et plus tard sur le rouge, mais lorsque l'action se prolonge elle est remplacée par une coloration jaune (*Heller*).

§ 127.

INDIGO BLEU. INDIGOTINE.

Composition centésimale : carbone 73.28, hydrogène 3.81, azote 10.69, oxygène 11.95.
Formule : $C^{16}H^{5}AzO^{2}$.

État naturel. — On n'a pas constaté d'une manière positive si l'indigo bleu se trouve tout formé dans l'organisme. Mais on le rencontre fréquemment dans l'urine putréfiée, comme produit de décomposition de l'indican.

L'indigo bleu pur se présente sous forme d'une poudre amorphe bleu foncé, ou de petits cristaux microscopiques : aiguilles groupées en étoiles ou lamelles. Réuni en masse volumineuse, l'indigo bleu laisse une trace rouge cuivré d'un brillant métallique. Chauffé, il se volatilise en donnant des vapeurs violet foncé et fournit un sublimé de lamelles cristallines pourpre à éclat cuivré.

Il est inodore et insipide, insoluble dans l'eau, très-peu soluble dans l'alcool et dans l'éther. Ces derniers dissolvants, en absorbant des traces d'indigo, se colorent en violet. Il ne se dissout pas non plus dans les alcalis et les acides étendus. L'indigo bleu se dissout à froid dans l'acide sulfurique concentré avec une couleur d'abord jaune, puis verte et enfin d'un beau bleu foncé. La solution contient de l'*acide sulfindigotique*. L'acide azotique décolore immédiatement ces dissolutions.

Si l'on étend avec de l'eau la solution de l'indigo bleu dans l'acide sulfurique, il se sépare de l'*acide sulfophénicique* sous forme d'une masse floconneuse, tandis que l'*acide sulfindigotique* reste en dissolution.

Les solutions de l'acide sulfindigotique donnent au spectroscope, entre les lignes C et D du spectre solaire, une bande d'absorption foncée, qui déborde la ligne D, lorsque les liquides sont peu concentrés. (*Hoppe-Seyler*).

Si l'on agite de l'indigo bleu avec de l'eau, de la *soude* et un peu de *sucre de raisin*, en empêchant l'accès de l'air, le liquide se colore d'abord en vert, puis en jaune pâle, et il contient maintenant de l'*indigo blanc*. Le *sulfate de fer*, l'*acide phosphoreux*, l'*acide urique*, l'*urine en putréfaction* et d'autres corps réducteurs agissent comme le sucre de raisin. Si l'on agite avec de l'air le liquide devenu jaune, il se sépare immédiatement de l'indigo bleu.

L'*acide azotique*, ainsi que l'*acide chromique étendu* décomposent l'indigo bleu avec formation de produits divers.

Recherche. — Lorsqu'une urine riche en indican commence à se putréfier, elle dépose d'elle-même des pellicules d'un beau bleu à éclat métallique, ou bien elle devient bleue lorsqu'on l'agite avec de l'air. Si l'on mélange une pareille urine avec de l'acide chlorhydrique ou de l'acide azotique, de l'indigo bleu se précipite avec l'acide urique. On a indiqué suffisamment dans les lignes précédentes comme on peut reconnaître l'indigo bleu dans ces dépôts ou dans ces pellicules. Les expériences les plus importantes sont la sublimation, l'examen de l'action du sucre de raisin et des alcalis, et de l'acide sulfurique concentré. La manière dont se comporte au spectroscope la solution sulfurique mérite également d'être recommandée.

Les pigments décrits sous les noms d'*uroglaucine*, d'*urokyanine* et de *bleu d'urine* étaient très-probablement de l'indigo bleu plus ou moins impur, dont la solubilité avait été modifiée par la nature des substances qui s'y trouvaient mélangées. L'*urrhodine* de *Heller* est probablement identique avec l'*indigo rouge* encore peu étudié et par conséquent mal caractérisé.

§ 128.

PYOCYANINE.

Composition inconnue.

État naturel : Elle se rencontre dans le pus coloré en bleu, et dans la sueur bleue (?). Le support du pigment dans le pus est une espèce de vibrion analogue au *Vibrio lineola* Ehrenb., qui se développe sur les plaies purulentes et les pièces de pansement.

La pyocyanine pure se présente sous forme d'aiguilles et de lamelles microscopiques bleues. Chauffée, elle fond, puis se décompose. La pyocyanine est soluble dans l'eau, l'alcool et le chloroforme, ainsi que dans l'éther mais un peu plus difficilement. La solution dans le chloroforme, d'abord *bleue*, devient peu à peu *verte*, mais elle reprend sa couleur bleue lorsqu'on la traite par l'éther, tandis que l'éther absorbe un pigment jaune, la *pyoxanthine*.

Les solutions bleues de la pyocyanine sont rougies par les *acides* comme le tournesol et les *alcalis* font renaître la couleur bleue.

Dans les acides étendus, elle conserve longtemps sa coloration rouge, mais elle est détruite par les acides concentrés, ainsi que par le *chlore* et l'*acide azotique* fumant. L'essence de térébenthine ozonisée agit de la même manière.

La pyocyanine n'est précipitée de ses solutions alcooliques et aqueuses ni par l'*alun*, ni par l'*acétate neutre de plomb*.

Si une solution de pyocyanine contient du pus non encore décomposé, elle perd peu à peu sa couleur lorsqu'on la conserve en vase clos, mais elle redevient bleue lorsqu'on l'agite avec de l'air.

Si l'on traite une pareille solution avec du *sulfure de sodium* en dehors de l'accès de l'air, elle se décolore également. Mais elle reprend sa couleur bleue par agitation avec de l'air.

Recherche. — Elle est basée sur sa préparation. On épuise par l'eau les pièces de pansement bleues, on agite avec le chloroforme, qui dissout la matière colorante bleue. La solution chloroformique est traitée par de l'eau acidulée avec de l'acide sulfurique, qui enlève la matière colorante au chloroforme. La solution acide, qui maintenant est rouge, est exactement neutralisée par l'eau de baryte, jusqu'à ce que la couleur bleue reparaisse, et agitée de nouveau avec le chloroforme, qui redissout le pigment. Ce dernier cristallise lorsqu'on évapore la solution chloroformique.

§ 129.

Mélanine. — Cette substance se rencontre dans la choroïde de l'œil, dans les poumons, les ganglions bronchiques, dans le réseau muqueux de *Malpighi*, chez le nègre, dans les tumeurs mélaniques, dans l'encre d'un grand nombre de céphalopodes; enfin on trouve quelquefois, sous forme de sédiments urinaires, des pigments noirs qui sont imparfaitement connus. Ces matières colorantes se présentent toujours en très-petits granules microscopiques qui, à un fort grossissement, paraissent souvent anguleux et sous forme de bâtonnets.

Ces pigments, bien certainement très-différents les uns des autres, et de composition variable, sont en général très-riches en carbone, contiennent de l'azote, et, paraît-il, aussi du fer, ce qui rend probable leur production aux dépens de l'hématine. Ils sont insolubles dans l'eau, l'alcool, l'éther, l'acide acétique et les acides minéraux étendus, difficilement et incomplètement solubles dans les alcalis, ils ne sont pas blanchis par le chlore, mais les acides minéraux concentrés les décomposent.

Rouge de cochenille. — Cette matière colorante se trouve contenue en grande quantité dans la cochenille (*Coccus cacti*), insecte de la famille des aphidiens, et ses réactions offrent en général de la ressemblance avec celles des pigments végétaux. Du reste, elle n'a pas encore été suffisamment étudiée. Son élément principal est l'*acide carminique*.

II

PARTIE SPÉCIALE

CHAPITRE PREMIER

ANALYSE DE L'URINE

§ 130.

L'urine, le produit de la sécrétion des reins, est un liquide très-complexe, dont la composition varie avec les différentes classes d'animaux. Le mode d'alimentation exerce sur ses propriétés l'influence la plus décisive, de sorte qu'en général l'urine des animaux, qui se nourrissent des mêmes aliments, offre une composition chimique analogue.

En outre, la composition de l'urine est aussi sous la dépendance de nombreuses conditions corporelles, physiologiques et pathologiques, et l'organisation des animaux doit également avoir une certaine influence sur les propriétés de ce liquide.

Comme l'urine de l'*homme* est celle qui a été étudiée avec le plus de soin et que c'est aussi celle que l'on a le plus fréquemment à examiner, elle sera, dans les pages suivantes, l'objet d'une attention toute spéciale.

Après l'examen des caractères chimiques de l'urine humaine, nous nous occuperons de l'urine des *animaux*, en indiquant les faits pratiques les plus importants au point de vue physiologique.

A. — Urine de l'homme.

§ 131.

CARACTÈRES PHYSIQUES DE L'URINE HUMAINE.

L'urine normale fraîchement émise est limpide ; elle a une couleur jaune d'ambre, une odeur aromatique particulière, une saveur amère et salée et une réaction nettement acide. Abandonnée au repos, elle laisse ordinairement déposer quelques petits flocons de mucus. Son poids spécifique varie entre 1,005 et 1,030. Souvent elle se trouble quelque temps après son refroidissement, et elle donne alors un dépôt, dont la couleur est très-

variable. Abandonnée pendant quelque temps à elle-même, elle dépose des cristaux d'acide urique et d'urates acides (urate de soude, urate d'ammoniaque), au bout de trois ou quatre semaines, souvent même beaucoup plus tôt, elle prend une odeur ammoniacale et une réaction alcaline, elle se couvre d'une pellicule muqueuse blanchâtre et bientôt après il se forme aussi au fond du vase des masses blanches floconneuses, dans lesquelles se montrent des cristaux reconnaissables même à l'œil nu. Ces cristaux sont du *phosphate ammoniaco-magnésien* (voyez § 26, page 70). Si l'on mélange avec des acides une pareille urine putréfiée, elle fait effervescence, par suite de la transformation de l'urée en carbonate d'ammoniaque (*fermentation alcaline de l'urine*). Cette altération s'explique de la manière suivante : l'urine renferme du phosphate acide de soude, qui est la cause principale de la réaction acide de ce liquide à l'état normal ; lorsqu'on abandonne pendant longtemps l'urine à elle-même ce sel décompose peu à peu les urates, et il se précipite d'abord des urates acides, puis de l'acide urique, tandis que le phosphate acide de soude est converti en phosphate basique. Ce n'est que lorsque l'urine a perdu de cette façon sa réaction acide, que commence la formation de la pellicule et la fermentation alcaline.

L'urine normale ne contient pas d'éléments organisés qui lui soient propres. Lorsqu'on l'examine au microscope, on y trouve des *cellules épithéliales pavimentaires*, provenant de la vessie et des uretères, et des *cellules de mucus* isolées.

§ 132.

ÉLÉMENTS NORMAUX DE L'URINE HUMAINE.

Les substances suivantes doivent être considérées comme des éléments normaux et constants de l'urine *humaine :*

Eau, *urée*, *acide hippurique*, *créatinine*, *xanthine*, *indican*, *oxalate de chaux*, *mucus vésical*, *chlorure de sodium*, *chlorure de potassium*, *sulfates alcalins*, *phosphate acide de soude*, *phosphate de chaux*, *phosphate de magnésie*, de très-petites quantités de *sels ammoniacaux*, des traces de *fer* et de *silice*, des traces d'*azotates* et d'*azotites*.

Elle renferme en outre de l'*acide carbonique* et de l'*azote*.

On a aussi trouvé dans l'urine de personnes saines de petites quantités d'*oxalate d'ammoniaque*, d'*acide succinique*, et des traces de *sucre de raisin*, mais on ne sait pas d'une manière positive si ces substances doivent être considérées comme des éléments constants.

Les matières que l'on désignait autrefois sous le nom de *substances extractives* de l'urine, sont des corps visqueux dont la constitution chimique est inconnue.

§ 133.

ACTION DES RÉACTIFS SUR L'URINE NORMALE.

1. L'urine normale ne se coagule pas par l'ébullition, et elle n'est pas précipitée par les acides. Si on la mélange avec de l'*acide chlorhydrique* ou de l'*acide azotique*, ou même avec de l'*acide acétique*, il se développe une odeur particulière repoussante, et, en même temps, le liquide prend une couleur plus foncée. Mais, au bout de 24 ou 36 heures, on trouve un précipité d'*acide urique*.

2. Les *alcalis* produisent un trouble ou des précipités de *phosphates terreux*, qui, comme on le sait, sont insolubles dans les liquides alcalins.

3. Le *chlorure de baryum* donne un précipité d'*urate*, de *sulfate* et de *phosphate de baryte;* si l'urine a été préalablement acidifiée avec de l'acide chlorhydrique ou de l'acide azotique, le précipité ne contient que du *sulfate de baryte.*

4. L'*azotate d'argent* précipite du *chlorure* et du *phosphate d'argent;* mais si l'on a préalablement acidifié la liqueur, ou si la solution d'argent renferme de l'acide libre, le précipité ne contient que du *chlorure d'argent.*

5. L'*acétate de plomb* précipite du *chlorure*, de l'*urate*, du *sulfate* et du *phosphate de plomb.*

6. Si l'on mélange de l'urine avec une solution étendue d'*azotate de bioxyde de mercure*, il se produit un trouble qui disparaît d'abord, parce que le chlorure de sodium contenu dans l'urine forme, avec l'azotate de bioxyde de mercure, de l'azotate de soude et du bichlorure de mercure; mais aussitôt que tout le sel marin a été décomposé, l'addition d'une nouvelle quantité de la solution mercurielle donne lieu à un trouble blanc *persistant*, parce que maintenant l'azotate de bioxyde de mercure s'unit avec l'urée, pour former une combinaison insoluble. (Voyez § 105.)

7. Si l'on mélange de l'urine avec une solution d'*azotate de bioxyde de mercure*, jusqu'à ce qu'il se forme un précipité persistant. Si ensuite on continue d'ajouter de la solution mercurielle, tant que le liquide s'épaissit, et si, de temps en temps, on neutralise l'acide libre du mélange avec du carbonate de soude, on obtient un précipité blanc, floconneux, insoluble dans l'eau. Mais il finit par arriver un moment où l'addition du carbonate de soude produit, dans le mélange ou dans le point où tombe la goutte du réactif, une coloration jaune, due à la formation d'*hydrate de bioxyde de mercure* ou d'*azotate basique de bioxyde de mercure.* A ce moment, toute l'urée est précipitée, et ce précipité contient 1 équivalent d'urée pour 4 équivalents de bioxyde de mercure.

8. Le *perchlorure de fer*, ajouté à de l'urine mélangée avec de l'acide acétique, produit un précipité peu abondant de *phosphate de peroxyde de fer.*

9. L'*acide oxalique*, ou mieux l'*oxalate d'ammoniaque*, donne un précipité d'*oxalate de chaux.*

10. L'*alcool* concentré produit un trouble qui disparaît lorsqu'on ajoute de l'eau.

11. L'*acide tannique* ne trouble, pas, ou seulement très-peu, l'urine normale.

12. Du *sang frais*, mélangé avec de l'urine *chaude*, est d abord coagulé, puis l'hématine du coagulum se dissout dans l'acide libre de l'urine, et colore celle-ci en rouge.

13. Lorsqu'on agite de l'urine avec de la *teinture d'indigo* et une solution de *sulfate de protoxyde de fer*, la couleur bleue de la teinture disparaît.

14. Si dans 30 ou 40 grammes d'urine fraîche, on laisse tomber 8 à 12 gouttes de *teinture d'indigo* complétement décolorée par le *persulfure d'hydrogène*, le mélange reste incolore, mais il se colore aussitôt lorsqu'on ajoute quelques gouttes de solution de *sulfate de protoxyde de fer*. Ces deux réactions ne réussissent pas si l'on a préalablement ajouté à l'urine une petite quantité d'*acide sulfureux*. *Schönbein* a conclu de ces faits que l'urine renferme des traces de peroxyde d'hydrogène.

15. Si l'on mélange de l'urine fraîche à réaction acide avec quelques gouttes d'une solution étendue d'*iode* dans l'*iodure de potassium*, le liquide se décolore au bout de quelques minutes, parce que l'iode entre en combinaison, et l'empois d'amidon n'est pas bleui. Enfin, si l'on ajoute à de l'urine fraîche un peu d'*iodure d'amidon*, celui ci perd sa couleur bleue.

16. Si l'on chauffe de l'urine à 60 ou 70° avec de l'empois d'amidon, l'amidon se dissout complétement avec formation de sucre de raisin. Si l'on mélange de l'urine normale filtrée avec deux ou trois fois son volume d'alcool à 90 p. 100, on obtient un précipité dont la solution aqueuse possède la propriété de transformer l'amidon en sucre (*néphrozymase de Béchamp*).

§ 134.

ÉLÉMENTS ANORMAUX DE L'URINE.

Ces éléments sont :

L'*albumine*, *le sucre de raisin* (*glucose*), *l'inosite*, *l'acide lactique et les lactates*, *les graisses et les acides gras volatils*, *l'acide succinique*, *l'acide benzoïque*, *les sels à acides biliaires*, *les pigments biliaires*, *la cystine*, *la leucine et la tyrosine*, *l'hémoglobine* (sang), *la fibrine*, *les éléments du pus et du sperme*, *le carbonate d'ammoniaque*, *l'hydrogène sulfuré*.

§ 135.

ÉLÉMENTS DES SÉDIMENTS URINAIRES.

Il arrive quelquefois qu'une urine trouble, au sortir de la vessie, devient claire lorsqu'on l'abandonne quelque temps à elle-même, par suite du dépôt au fond du vase des corps qui occasionnaient le trouble, et le dépôt ainsi formé porte le nom de *sédiment*. Mais quelquefois aussi l'urine est émise

parfaitement claire, et ce n'est que longtemps après le refroidissement que certains éléments se séparent et forment un sédiment.

Les substances découvertes jusqu'à présent dans les sédiments sont les suivantes :

Acide urique, urates (le plus souvent de l'urate de soude et de l'urate d'ammoniaque), *oxalate de chaux*, *phosphate de chaux*, *phosphaté ammoniaco-magnésien*, *cystine*, *tyrosine*, *xanthine* ; parmi les matières organisées, on a trouvé :

Du *mucus* et de l'*épithélium*, des *cellules de pus*, des *globules* et *caillots sanguins*, des *cylindres urinaires*, des *spermatozoïdes*, des *champignons* et des *infusoires* et la *Sarcina ventriculi.*

La recherche des corps organisés qui se rencontrent dans les sédiments urinaires s'effectue toujours à l'aide du microscope et pour cette raison elle n'appartient pas à l'analyse chimique ; nous donnerons cependant ultérieurement quelques indications relativement à la détermination de ces substances.

Dans la première partie on a déjà indiqué avec détails, à propos de chaque combinaison, comment on recherche par voie chimique les autres substances qui se rencontrent dans les sédiments urinaires. Nous y reviendrons du reste dans les paragraphes suivants.

§ 136.

ÉLÉMENTS ACCIDENTELS DE L'URINE.

Parmi les substances *introduites du dehors* par l'alimentation, l'ingestion de médicaments et de poisons, etc., un grand nombre se retrouvent inaltérées dans l'urine, d'autres éprouvent certaines altérations dans l'organisme, par suite desquelles elles ne sont pas éliminées telles quelles avec l'urine, mais après avoir été transformées ; d'autres enfin ne peuvent être découvertes dans l'urine, ni inaltérées, ni métamorphosées.

On trouve à ce sujet des indications détaillées dans les grands ouvrages de chimie physiologique. Il nous suffira, pour le but que nous avons en vue, de faire les remarques suivantes :

Les *carbonates alcalins* apparaissent inaltérés dans l'urine et la rendent alcaline ; les eaux minérales riches en carbonates alcalins (par exemple l'eau de Vichy) agissent d'une manière analogue ; les *azotates* et les *borates alcalins* se retrouvent aussi dans l'urine. La même chose se présente pour l'*iodure* et le *bromure de potassium*, qui peuvent être retrouvés dans l'urine très-peu de temps après leur ingestion.

Parmi les poisons et les médicaments métalliques, l'*arsenic*, l'*antimoine*, le *mercure*, le *plomb*, le *cuivre* et le *bismuth* peuvent être retrouvés dans l'urine après leur administration, mais le plus souvent seulement en très-petite quantité et lorsque les métaux en question ont été administrés à très-fortes doses ou que l'organisme en a absorbé de petites quantités pendant

un long temps. On ne sait pas au juste quelle est la forme sous laquelle ces métaux apparaissent dans l'urine.

En outre, on retrouve inaltérés, du moins en partie : l'*acide oxalique*, l'*acide tartrique* (plus ou moins oxydé), la *quinine*, la *morphine*, la *strychnine*, les pigments de la *gomme-gutte* et de la *rhubarbe*, les huiles volatiles de la *racine de valériane*, de l'*ail*, de l'*assa-fœtida*, du *castoréum*, du *safran* et de la *térébenthine*.

Se retrouvent *métamorphosés* : l'*iode libre* sous forme d'*iodure de sodium*, le *sulfure de potassium* sous forme de *sulfate de potasse*, l'*acide tannique* sous forme d'*acide gallique*, l'*essence d'amandes amères* et l'*acide benzoïque* sous forme d'*acide hippurique*, l'*acide malique* et l'*asparagine* sous forme d'*acide succinique*, la *salicine* sous forme d'*acide salicyleux* et d'*acide salicylique*, la *santonine* sous forme d'un *pigment jaune rouge* (probablement sous forme d'*acide chrysophanique*), les *sels alcalins neutres à acides végétaux* sous forme de *carbonates alcalins ;* naturellement ces derniers rendent aussi l'urine alcaline.

§ 137.

ANALYSE CHIMIQUE DE L'URINE.

Sous l'influence de certaines conditions physiologiques et de certaines maladies, l'urine éprouve dans sa composition des changements si nombreux et souvent si caractéristiques que l'examen chimique de ce liquide offre un très-grand intérêt au point de vue physiologique et médical, et cet examen constitue un des problèmes les plus fréquemment posés à la chimie par la physiologie et la pathologie.

L'examen de l'urine n'exige que son *analyse qualitative*, c'est-à-dire la détermination des substances qu'elle contient, ou bien il doit aussi comprendre le dosage des éléments les plus essentiels, son *analyse quantitative*.

La première suffit lorsqu'il ne s'agit que des changements qui sont occasionnés par la présence de substances étrangères à la composition de l'urine normale.

Mais fréquemment l'altération de l'urine consiste en ce que ses éléments *normaux* sont dans une proportion anormale. Naturellement il n'y a que l'*analyse quantitative* qui, dans ce cas, puisse résoudre la question posée.

Enfin, certaines altérations portent spécialement sur les caractères physiques de l'urine : sur sa couleur, son odeur, sa réaction sur les papiers colorés ; ces circonstances doivent donc être aussi prises en considération dans l'examen de l'urine.

C'est à la *physiologie* et à la *séméiotique* de déterminer et d'apprécier les conditions dans lesquelles se produisent les changements que l'on vient d'indiquer ; c'est à la *pathologie* d'établir la relation causale qui existe entre ces changements et certaines formes de maladies ; il appartient, au contraire, à la chimie de rechercher les altérations elles-mêmes.

§ 138.

ANALYSE QUALITATIVE DE L'URINE.

Avant tout, il faut avoir soin de recueillir l'urine à examiner dans un vase de verre parfaitement propre et de procéder à l'analyse aussi promptement que possible. En outre, il faut chercher à obtenir une urine qui ne soit pas trop aqueuse, comme cela est ordinairement le cas, à la suite de l'ingestion de grandes quantités de boissons. L'*urine du matin* est celle qui convient le mieux lorsqu'il ne s'agit que d'un essai qualitatif. *Mais si l'on veut avoir une idée de la composition et des propriétés de l'urine dans un espace de temps déterminé, on doit recueillir l'urine de 24 heures et la soumettre à la recherche.*

On commence l'analyse par l'examen des *caractères physiques*.

On remarque la *couleur*, le *degré de limpidité*, l'*odeur*, la *réaction sur les papiers colorés*, en n'oubliant pas, dans le cas d'une réaction *alcaline*, d'indiquer si l'urine est fraîchement émise, ou si elle l'est depuis déjà longtemps, parce que, dans ce dernier cas, la réaction alcaline est due à la décomposition de l'urée. Pour reconnaître si cette réaction tient à la présence d'*ammoniaque* ou d'*alcalis fixes*, on observe si le bleuissement du papier rouge de tournesol disparaît ou persiste par la dessiccation.

La couleur de l'urine est extrêmement variable, elle varie du jaune pâle jusqu'au noir brun ; sa couleur est alors presque noire. *J. Vogel* a fait un tableau des couleurs de l'urine dans lequel se trouvent neuf nuances[1].

On continue ensuite l'examen de la manière suivante :

On verse l'urine dans deux éprouvettes élevées et on en abandonne une partie à elle-même, afin de laisser déposer les sédiments qui existent déjà, ou ceux qui se formeront plus tard, et de pouvoir les soumettre à l'examen. La deuxième partie est filtrée avec les corps qui altèrent sa transparence et employée aux essais suivants :

§ 139.

RECHERCHE DES ÉLÉMENTS NORMAUX.

a. Recherche de l'urée. On emploie pour cet essai 15 à 20 gram. d'urine et l'on procède du reste d'après le § 105. Pour s'exercer, il est absolument nécessaire de transformer l'urée en azotate, afin de bien se familiariser avec les formes cristallines microscopiques.

b. Recherche de l'acide urique. Pour rechercher l'*acide urique* on mélange 30 ou 40 gram. d'urine avec de l'*acide acétique*, on laisse reposer 36 heures et on examine au microscope et on essaye chimiquement les cristaux séparés en suivant pour cela les indications données § 92.3.

[1] Voyez *C. Neubauer* et *J. Vogel*, De l'urine et des sédiments urinaires, traduit de l'allemand par le Dr *L. Gautier*, Paris, 1870 (p. 178).

c. Recherche de l'acide hippurique. Pour découvrir l'*acide hippurique* dans l'urine humaine on a ordinairement besoin d'employer de grandes quantités de ce liquide. On procède exactement comme il a été indiqué § 95, p. 191.

d. Recherche de la créatinine. Comme la créatinine ne se trouve qu'en très-faible proportion dans l'urine, il est nécessaire, pour la découvrir sûrement, d'opérer sur de grandes quantités. Cependant, d'après les expériences de *Neubauer*, 200 à 300 centimètres cubes devraient suffire dans la plupart des cas. On procède exactement comme il a été dit § 112, page 228.

e. Recherche de la xanthine. De grandes masses d'urine sont nécessaires (pas moins de 50 kilog.) pour la recherche de cet élément; on ne la tentera que si l'on dispose de pareilles quantités de ce liquide et si sa détermination offre un intérêt particulier. On suit alors les indications données § 106.

f. Recherche de l'oxalurate d'ammoniaque. On a aussi besoin dans ce cas de grandes quantités d'urine, pas moins de 100 litres, et l'on procède à la recherche de ce dérivé de l'acide urique d'après le § 93, page 188.

g. Recherche de l'indican. 20 ou 25 gouttes de l'urine à essayer suffisent pour la recherche de ce corps. On mélange cette quantité avec 3 ou 4 centimètres cubes d'acide chlorhydrique fumant ; s'il y a beaucoup d'indican, le mélange se colore en *violet rouge* ou *bleu intense*. Si la réaction ne réussit pas par suite de la trop faible quantité d'indican contenue dans l'urine, elle apparaît souvent après addition de quelques gouttes d'acide azotique concentré. (Voyez § 126.)

h. Recherche de l'oxalate de chaux. L'oxalate de chaux est un élément très-fréquent des sédiments, mais il se trouve aussi en dissolution dans toute urine, parce que le phosphate acide de soude, qui se rencontre en si grande abondance dans l'urine humaine, possède un pouvoir dissolvant assez considérable pour l'oxalate de chaux. On indiquera plus loin comment on reconnaît l'oxalate de chaux dans les sédiments. Mais s'il est dissous, il suffit en général de faire disparaître la réaction acide de l'urine par quelques gouttes d'ammoniaque pour produire la séparation de cristaux d'oxalate de chaux. Si alors il ne se sépare rien, on évapore l'urine à sec au bain-marie, on épuise le résidu par l'alcool faible, on filtre et on agite avec de l'éther. La solution alcoolique donne bientôt un dépôt, dans lequel on découvre au microscope de beaux cristaux d'oxalate de chaux (*Lehmann*). (Voyez du reste § 88, p. 176.)

i. — Recherche de l'ammoniaque. — (Voyez § 33.)

k. — Recherche des éléments inorganiques. — Pour démontrer, dans l'urine, la présence de pareils éléments, on évapore à siccité, au bain de sable, 30 à 40 grammes de ce liquide, et l'on carbonise avec précaution le résidu dans un creuset de porcelaine. On épuise par l'eau le charbon obtenu, on filtre et on évapore à siccité, et il reste, sous forme d'une masse saline blanche, les sels solubles de l'urine : chlorure de sodium, sulfates alcalins, phosphate de soude. Dans la solution *aqueuse* ainsi obtenue, on découvre, après addition d'acide azotique, le chlore par l'*azotate d'argent*, l'acide sulfurique par le *chlorure de baryum*, la *potasse* (dans la solution aussi concen-

trée que possible) par le *chlorure de platine*, la *soude* par la coloration *jaune intense* que prend la flamme du gaz, lorsqu'on introduit dans celle-ci la pointe d'un fil de platine humectée avec la solution. Si on regarde la flamme à travers un verre bleu, le jaune disparaît, et est remplacé par le *violet* de la flamme de la potasse. Pour rechercher l'acide phosphorique, on ajoute à un échantillon de la solution aqueuse un mélange de *sulfate de magnésie*, de *chlorure d'ammonium* et d'*ammoniaque*, ou on essaye la liqueur avec le *molybdate d'ammoniaque*.

Le résidu charbonneux, contenant les sels inorganiques, insolubles dans l'eau : phosphates alcalino-terreux, et des traces d'oxyde de fer et de silice, est épuisé par l'acide *chlorhydrique*, qui dissout les corps non solubles dans l'eau. Dans la solution *chlorhydrique* filtrée, on recherche la chaux par l'*oxalate d'ammoniaque*, après addition d'*acétate de soude en excès*, l'acide phosphorique par le *perchlorure de fer* ; pour découvrir la magnésie on fait bouillir fortement une partie de la solution chlorhydrique avec un *excès d'acétate de soude* et une couple de gouttes de *perchlorure de fer*, on filtre pour séparer le phosphate et l'acétate basique de fer, on précipite la chaux du liquide filtré par l'*oxalate d'ammoniaque*, on filtre de nouveau, et, dans le liquide filtré, on recherche la magnésie par le *phosphate de soude* et l'*ammoniaque*.

Les traces de fer sont, en général, extrêmement faibles et elles ne peuvent être découvertes que par le *sulfocyanure de potassium*. Pour rechercher la silice, il est nécessaire d'employer de grandes quantités d'urine qui doivent être évaporées dans des vases de platine et carbonisées.

On trouve, §§ 18 à 42, les indications détaillées pour l'exécution de ces expériences.

On peut du reste découvrir les éléments inorganiques essentiels de l'urine dans le liquide lui-même (voyez § 153) : le chlore par l'azotate d'argent, l'acide sulfurique par le chlorure de baryum, l'acide phosphorique par le perchlorure de fer et l'acide acétique, les phosphates alcalino-terreux par le précipité floconneux, qui prend naissance lorsqu'on chauffe l'urine avec de la potasse caustique ou de l'ammoniaque, la chaux par l'oxalate d'ammoniaque, la potasse, en mélangeant l'urine avec un peu d'acide chlorhydrique, chauffant avec du chlorure de platine et ajoutant d'un mélange d'alcool et d'éther un volume à peu près égal à celui de l'urine ; au bout de quelques heures, il s'est formé un dépôt jaune de chlorure de platine et de potassium (avec un peu de chlorure de platine et d'ammonium).

Pour rechercher le chlorure de sodium, on évapore presque à siccité un échantillon d'urine sur le porte-objet du microscope. On découvre alors très-promptement les cubes et les octaèdres caractéristiques du sel marin.

Pour savoir si, dans l'urine, une partie de l'acide phosphorique est combinée à la chaux et à la magnésie et une autre partie aux alcalis, on sursature le liquide par l'ammoniaque caustique et on chauffe : tout l'acide phosphorique, combiné avec la chaux et la magnésie, se précipite sous forme de phosphate de chaux et de phosphate ammoniaco-magnésien. On

filtre et on mélange le liquide filtré avec du sulfate de magnésie et du chlorure d'ammonium, qui précipitent la portion d'acide phosphorique qui se trouvait combinée aux alcalis.

§ 140.

RECHERCHE DES ÉLÉMENTS ANORMAUX.

Cette recherche a une très-grande importance, parce qu'il s'agit ici de la détermination de la présence ou de l'absence de substances, qui la plupart sont extrêmement importantes pour le *diagnostic médical*. Les méthodes les plus convenables pour cet objet ont été presque toutes déjà décrites avec détails dans la première partie, de telle sorte que nous pouvons renvoyer aux paragraphes où il en est question.

1. *Recherche de l'albumine.* — L'albumine fait complétement défaut dans l'urine normale; son apparition dans ce liquide est toujours un phénomène pathologique. Sa présence constante dans l'urine des personnes atteintes de maladie de Bright et d'autres affections des reins offre une importance particulière; mais elle s'y rencontre aussi à la suite des troubles les plus variés de la nutrition, dans les fièvres éxanthématiques, dans les paralysies de la moelle épinière, etc.

La recherche s'effectue d'après le § 44, page 92. Si on observe les précautions nécessaires, si on ne néglige pas d'acidifier l'urine avec 1 ou 2 gouttes d'acide acétique, dans le cas où elle n'est pas déjà acide, et si on essaye avec l'acide chlorhydrique un dépôt produit par l'ébullition et avec l'acide azotique un deuxième échantillon de l'urine, l'expérience est décisive. Un simple trouble pourrait aussi être occasionné par de la métalbumine ou de la paralbumine, ou par des matières albuminoïdes analogues à la caséine. On a indiqué, § 44, page 92, comment on peut s'assurer de ce fait.

[La recherche de l'albumine dans l'urine peut aussi être exécutée avec une grande netteté d'après le procédé suivant, indiqué par *Heller*[1] :

Dans un verre conique on verse de l'acide azotique concentré pur à une hauteur de 2 centimètres, et à l'aide d'une pipette on fait couler l'urine avec précaution des bords du vase sur l'acide. Lorsque l'opération est bien faite, l'urine flotte sur l'acide azotique et le mélange des deux liquides a lieu lentement. Dans la plupart des cas, il se forme aux surfaces de contact un cercle rouge intense, violet, puis bleu, c'est la réaction de l'uroxanthine. Tant qu'on n'aperçoit pas au-dessous du bleu une coloration verte parfaitement évidente, on n'a pas à se préoccuper de confondre ces changements de couleur avec la réaction des pigments biliaires. Si l'urine contient de l'albumine, il se produit aux surfaces de contact des deux liquides un trouble annulaire parfaitement limité en dessous et en dessus, et qui même en présence de traces d'albumine peut être reconnu avec une grande netteté. La réaction persiste assez longtemps, cependant l'albumine coagulée finit par descendre peu à peu au fond du vase. Un trouble, ayant à première vue de l'analogie avec le précédent, peut

[1] *Neubauer* et *Vogel*, De l'urine et des sédiments urinaires, traduit par le Dr *L. Gautier*, p. 81.

prendre naissance si l'urine est riche en urates ; dans ce cas aussi il se produit un trouble annulaire, seulement cet anneau occupe un point plus élevé que celui formé par l'albumine. Le bord inférieur, qui est également parfaitement limité, se trouve plus élevé que la surface de contact des deux liquides, le plus souvent aussi il est plus haut que le bord supérieur de l'anneau d'albumine, en outre le bord supérieur n'est pas nettement limité, mais il s'efface en se confondant insensiblement avec la surface de l'urine. Par conséquent, si l'urine contient de l'albumine et en même temps beaucoup d'urates, deux anneaux peuvent se former, un inférieur constitué par de l'albumine qui, le plus ordinairement, est séparée par une couche limpide, de l'anneau inférieur formé par des urates. Mais en pareil cas il vaut mieux, avant l'essai, étendre l'urine avec deux ou trois parties d'eau, pour empêcher la réaction des urates ou au moins l'atténuer le plus possible. En outre, les troubles occasionnés par ces derniers corps disparaissent lorsqu'on vient à chauffer doucement, et l'on peut, par suite, à l'aide de la chaleur, écarter facilement toute espèce de doute. Dans des urines très-concentrées, un précipité d'azotate d'urée peut aussi se produire, mais ce précipité est cristallisé et il disparaît dès qu'on ajoute de l'eau.]

2. *Recherche du sucre* (*glucose, sucre de raisin*). — Le sucre se rencontre constamment dans l'urine des malades atteints de diabète sucré, et il s'y trouve même souvent en quantité considérable. L'urine diabétique est ordinairement très-pâle, d'une couleur qui souvent tire sur le verdâtre, d'un poids spécifique élevé (1,030 — 1,052) et d'une odeur particulière ; elle est, en outre, fréquemment opalescente. Fraîchement émise, elle a rarement une réaction très-acide, le plus ordinairement son acidité est très-faible, mais souvent aussi elle est neutre ou faiblement alcaline ; cependant, lorsqu'elle commence à se décomposer, elle devient fortement acide par suite de la formation d'acide lactique et d'acides gras volatils. Sa quantité est, généralement, beaucoup augmentée, elle s'élève le plus souvent au double et au triple de ce qu'elle est à l'état normal (elle peut même aller jusqu'à 25, à 30 kilogrammes par jour).

La recherche chimique s'effectue exactement comme il a été dit § 65, I, page 134, et elle est aussi sûre que facile, lorsqu'il ne s'agit pas de traces douteuses. Mais, lorsque l'urine, dans laquelle on doit rechercher le sucre, contient de l'albumine, il faut d'abord coaguler celle-ci, en faisant bouillir l'urine mélangée avec une couple de gouttes d'acide acétique, et employer le liquide séparé par filtration du coagulum albumineux pour la recherche du sucre. L'essai doit, en outre, être toujours effectué avec de l'urine fraîche.

3. *Recherche de l'inosite.* — Jusqu'à présent, l'inosite a été rarement observée dans l'urine, où elle se trouve soit avec la glucose, soit avec l'albumine. Pour la recherche, on procède comme il suit :

L'urine, préalablement débarrassée de l'albumine par ébullition avec un peu d'acide acétique, est précipitée par l'*acétate neutre de plomb*, le précipité est séparé par filtration, le liquide filtré est concentré par évaporation et mélangé avec de l'*acétate basique de plomb*, jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité. Le précipité, qui contient l'inosite en combinaison avec l'oxyde de plomb, est lavé avec soin, mis en suspension dans l'eau et dé-

composé par l'*hydrogène sulfuré*. Le liquide, séparé par filtration du sulfure de plomb, dépose ordinairement un peu d'acide urique, qu'on sépare par le filtre; on concentre le liquide au bain-marie et on le mélange avec trois ou quatre fois son volume d'*alcool bouillant*. S'il se forme un précipité abondant et adhérent au fond du vase, on se contente de décanter la solution alcoolique; si, au contraire, il se produit un trouble floconneux, on filtre, en se servant d'un entonnoir chauffé et on laisse refroidir. Après environ 24 heures, l'inosite se dépose en cristaux sous la forme de choux-fleur, que l'on essaye d'après le § 65.

4. *Recherche de l'acide sarkolactique.* — L'acide lactique ne manque jamais dans l'urine diabétique, mais il ne se trouve que rarement à l'état pathologique dans l'urine fraîche. Son apparition dans l'urine, à la suite des empoisonnements graves par le phosphore, offre une certaine importance pour le diagnostic. Il a été découvert, quoique dans des cas assez rares, dans l'urine des rachitiques et des leucémiques.

Pour la recherche de cet acide, on procède comme il a été dit § 86, page 170, ou de la manière suivante :

L'urine est fortement concentrée au bain-marie, elle est ensuite mélangée, encore chaude, avec de l'alcool à 95 pour 100, puis portée à l'ébullition dans un grand ballon et mélangée avec une nouvelle quantité d'alcool, tant qu'il se produit un abondant précipité. La solution alcoolique décantée, claire, après un repos de 24 heures, est évaporée à consistance sirupeuse, mélangée avec de l'*acide sulfurique étendu* et agitée avec de l'*éther*. L'éther laisse par évaporation spontanée un sirop brun, très-acide, qui, étendu avec de l'eau, abandonne des gouttelettes huileuses, brunes, que l'on sépare par filtration. On précipite les matières colorantes avec l'*acétate neutre de plomb*, on enlève le plomb de la solution filtrée par l'*hydrogène sulfuré*, et on évapore le liquide filtré au bain-marie, en ajoutant de l'eau à plusieurs reprises, jusqu'à ce que tout l'acide acétique soit volatilisé. Le résidu est de l'acide lactique, presque pur, et il peut être employé pour la préparation du sel de baryte, et celui-ci pour la préparation des sels de zinc et de cuivre (*Schultzen*).

5. *Recherche des graisses et des acides gras volatils.* — La graisse ne se rencontre que très-rarement dans l'urine ; on l'y trouve dans la dégénérescence graisseuse des reins et des autres organes urinaires. Lorsque l'urine est rendue laiteuse par la présence d'une grande quantité de matière grasse, on lui donne le nom d'*urine chyleuse*. Parmi les acides volatils, on a trouvé quelquefois l'acide butyrique tout formé, c'est-à-dire uni à des bases. On peut toujours découvrir avec certitude, à l'aide du *microscope*, des quantités de graisse pas trop faibles, parce qu'il est presque impossible de ne pas reconnaître cette substance à sa forme caractéristique et au grand pouvoir réfringent de ses gouttelettes et de ses globules. Mais, si la matière grasse doit être recherchée *chimiquement*, on évapore l'urine à sec au bain-marie, on chauffe quelque temps le résidu à la température de 110°, on épuise à plusieurs reprises le résidu par l'*éther*, et l'on évapore l'extrait

éthéré à une douce chaleur. Le résidu, qui peut être examiné au microscope, fait, s'il se compose de graisse, une tache sur le papier (tache de graisse), et dégage de l'alcoléine, si on le soumet à la distillation sèche. Relativement aux formes microscopiques, caractéristiques des graisses, le lecteur peut se reporter aux Atlas de *Robin* et *Verdeil* et de *Funke*.

On constate la présence des acides gras en soumettant 200 ou 300 centimètres cubes d'urine à la distillation avec un peu d'acide sulfurique et en essayant le produit distillé, d'après le § 76.

6. *Recherche de l'acide succinique.* — L'acide succinique a été trouvé plusieurs fois dans l'urine de personnes qui prenaient une nourriture riche en viande et en graisse, ainsi qu'après l'ingestion d'asperges et de grandes quantités de salade et de choux. La méthode à suivre pour la recherche a été exactement indiquée § 87, page 173.

7. *Recherche de l'acide benzoïque.* — Il ne paraît se rencontrer dans l'urine humaine qu'après la décomposition de l'acide hippurique, comme produit de dédoublement de ce dernier, et à la suite de l'ingestion d'une forte dose d'acide benzoïque. (Voyez, pour sa recherche, § 85.)

8. *Recherche des acides biliaires.* — Les acides biliaires, c'est-à-dire les glycocholates et taurocholates alcalins, se trouvent dans l'urine, mais seulement en très-faible quantité, dans l'ictère et l'atrophie aiguë du foie. On trouve § 102 les indications complètes pour leur recherche.

9. *Recherche des pigments biliaires.* — Dans des cas rares on trouve des traces de pigments biliaires dans l'urine de personnes parfaitement saines, notamment sous les climats tropicaux et pendant la saison chaude; ils se rencontrent en grande quantité dans l'*ictère* produite par les causes les plus différentes. Une urine qui contient des pigments biliaires est généralement fortement colorée en jaune safran, brun foncé, brun jaune ou brun vert ; si elle contient des sédiments, ceux-ci sont aussi ordinairement colorés en jaune ou en brun. Si on agite une pareille urine, il se forme à sa surface une écume jaune ou brun vert, et si on y plonge une bande de papier non collé, elle se colore en jaune. Le procédé à suivre pour la recherche des pigments biliaires a été exactement décrit § 124 ; nous devons cependant faire remarquer que quelquefois des urines qui offrent les caractères précédents, ne donnent pas la réaction caractéristique avec l'acide azotique nitreux, ainsi que la plupart des réactions mentionnés dans le § 124 ; ce qui tient probablement à ce que la matière colorante a subi certaines altérations.

10. *Recherche de la cystine.* — On rencontre rarement des urines renfermant de la cystine ; les calculs composés de cette substance sont également très-rares. De pareilles urines laissent généralement déposer la cystine sous forme de sédiments immédiatement après leur émission, mais quelquefois aussi elles la conservent en dissolution pendant longtemps. L'urine qui contient de la cystine offrirait une couleur verdâtre et une odeur fétide ; elle a généralement une réaction acide. L'urine du matin paraît contenir le plus de cystine. Il sera indiqué plus loin (§ 142, I, 5) avec détails, com-

ment on recherche la cystine dans l'urine. La cystine dissoute dans l'urine peut en être précipitée par l'acide acétique, et on la reconnaît alors à sa forme cristalline caractéristique, ainsi qu'à la manière dont elle se comporte en présence de la potasse et de l'oxyde de plomb. (Voyez § 118). Lorsqu'on mélange l'urine elle-même avec de la potasse et qu'on la fait bouillir avec de l'oxyde de plomb, on peut être induit en erreur, si l'urine contient des matières albuminoïdes, parce que ces substances donnent également du sulfure de plomb avec les solutions de plomb dans la potasse. Si l'on fait cet essai, il faut d'abord éliminer les corps albuminoïdes.

11. *Recherche de la leucine et de la tyrosine.* — La leucine et la tyrosine se trouvent en général assez rarement dans l'urine, mais on les rencontre presque constamment dans l'*atrophie aiguë du foie* et souvent en si grande abondance, qu'une seule goutte d'une pareille urine se solidifie en une bouillie cristalline de leucine et de tyrosine. Quelquefois la tyrosine se sépare sous forme de sédiment. On indiquera plus loin comment on la reconnaît dans les sédiments. Pour découvrir les portions de tyrosine et de leucine dissoutes dans l'urine, on élimine d'abord par ébullition l'albumine que renferme ordinairement le liquide, et on évapore au tiers au bain-marie. La tyrosine se sépare alors après un repos de plusieurs heures soit sous forme de pellicules surnageant la liqueur, soit sous forme d'un sédiment cristallisé. On rassemble les cristaux sur un filtre, on les dissout dans aussi peu de lessive de soude que possible, et l'on mélange la solution avec de l'acétate d'ammoniaque, qui précipite la tyrosine, celle-ci étant beaucoup moins soluble dans l'ammoniaque que dans la soude. On peut alors essayer la tyrosine ainsi purifiée d'après le § 115. L'eau-mère des cristaux de tyrosine se prend, après une nouvelle évaporation, en une bouillie épaisse de leucine contenant un peu de tyrosine. On rassemble la leucine sur un filtre et (après l'avoir débarrassée de l'eau-mère en employant la pompe aérohydrique) on la purifie par recristallisation dans l'alcool; on étudie ensuite ses propriétés d'après le § 114 (*O. Schultzen*).

On peut aussi précipiter l'urine par l'*acétate de plomb basique* (après coagulation préalable de l'albumine qu'elle peut contenir), filtrer, enlever le plomb par l'hydrogène sulfuré, évaporer à sec au bain-marie et épuiser le résidu par l'alcool concentré et bouillant, qui dissout la leucine et laisse la tyrosine. Par le refroidissement de la solution alcoolique, la majeure partie de la leucine se sépare à l'état pur et elle peut être examinée au microscope et essayée chimiquement. On traite le résidu par l'ammoniaque ou l'eau bouillante, dans laquelle la tyrosine se dissout et cristallise par le refroidissement ou l'évaporation de la dissolution. Naturellement il faut aussi l'essayer d'après le § 115 (*Hoppe-Seyler*).

12. *Recherche de l'hémoglobine* (*sang*). — Les urines contenant du sang ne sont pas rares et la présence de cette humeur est une preuve qu'il s'est produit une hémorrhagie dans quelque partie des voies urinaires. Il peut se présenter différents cas : *a.* L'urine contient du *sang tel quel*, c'est-à-

dire avec tous ses éléments et surtout avec ses éléments organisés caractéristiques : les globules sanguins ; *b*. L'urine contient de la *matière colorante du sang* (*hémoglobine*) et des produits de sa décomposition, mais pas de globules ; *c*. L'urine ne contient plus de matière colorante non décomposée, mais le produit caractéristique de sa décomposition, l'*hématine*.

L'urine qui renferme du sang est de couleur foncée, quelquefois rouge sang pur, quelquefois brun rouge, noir brun, et même noir d'encre. Si elle contient des globules non décomposés, ceux-ci forment au fond du vase un sédiment rouge clair ; dans une urine à réaction acide, ils se conservent quelque temps, mais si l'urine devient alcaline, ils sont assez rapidement détruits.

Si l'urine renferme des globules non encore altérés, le moyen le plus court et le plus sûr pour les reconnaître est l'*examen microscopique*. La forme carac-

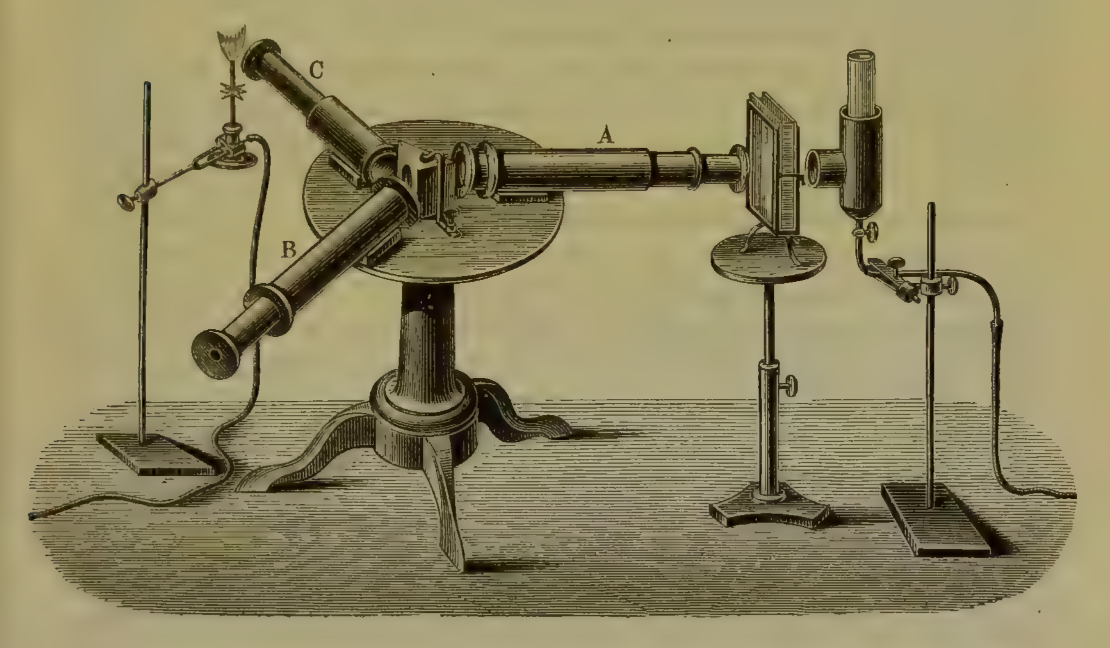


Fig. 85.

téristique des globules sanguins ne peut donner lieu à aucune confusion pour les personnes tant soit peu exercées (Voy. *Funke*, *Atlas*, pl. XI, fig. 1, 2, 5, 6). La présence de l'*hémoglobine* peut aussi être découverte très-rapidement et très-sûrement à l'aide du *spectroscope*, même s'il n'y en a que des traces. (Voyez § 48, page 106.)

Dans ce but on dispose le spectroscope comme il est représenté par la figure 85 (voyez § 12). On éclaire l'échelle de l'appareil à l'aide d'une flamme de gaz ou de bougie, on place devant la fente une lampe à pétrole ou à gaz d'Argand, de manière que la lumière ne pénètre dans l'appareil que par l'ajutage adapté latéralement sur l'écran qui entoure la flamme. On regarde maintenant par la lunette d'observation pour voir si le spectre paraît complet, ce qui naturellement n'a lieu que si la lampe est bien dis-

posée. On arrange ensuite l'échelle de telle sorte, que la raie D de *Frauenhofer*, ou ce qui est la même chose, la ligne jaune du sodium coïncide maintenant avec une division déterminée de l'échelle, avec la division 5 pour les petits appareils et avec la division 50 pour les grands; on verse l'urine à essayer dans l'hématinomètre et on place celui-ci devant la fente du tube A, entre ce dernier et la lampe. Si l'urine contient de l'hémoglobine non décomposée en quantité pas trop grande, on voit immédiatement les deux bandes d'absorption caractéristiques de l'hémoglobine entre les lignes D et E. Voyez § 48, fig. 43-1, page 107. Mais si l'urine renferme une très-grande quantité de sang, tout le spectre paraît très-assombri et les bandes d'absorption ne se manifestent que lorsqu'on a éclairci le spectre en étendant l'urine avec de l'eau. Si au contraire la quantité de l'hémoglobine est très-faible, on réussit quelquefois à rendre les bandes visibles en augmentant l'épaisseur de la couche d'urine, en mettant celle-ci par exemple dans un tube à essai.

Si l'urine ne contient plus de globules non décomposés, si elle est alcaline et si elle offre une couleur sale, on ne voit plus les bandes de l'hémoglobine, car elle ne renferme plus alors que les produits de décomposition de celle-ci, parmi lesquels se trouve l'*hématine*. Dans ce cas l'analyse spectrale de l'urine montrera la *bande d'absorption de l'hématine en solution alcaline* entre C et D (voyez § 49, fig. 44-1, p. 110), mais seulement si la quantité de l'hématine présente n'est pas trop faible, car cette bande ne se montre que lorsque les solutions alcalines d'hématine offrent un certain degré de concentration. Si à l'urine contenue dans l'hématinomètre on ajoute un peu de *sulfure d'ammonium*, on voit aussi fréquemment apparaître, lorsque la bande de l'hématine située entre C et D ne pouvait pas être aperçue, *deux* bandes d'absorption très-foncées et situées entre D et E. L'une, large, commence immédiatement derrière D (λ), l'autre se trouve près de E (δ) et est beaucoup plus étroite (*hématine réduite*).

Enfin, si l'hématine ne se trouve qu'en très-petite quantité dans l'urine, elle peut encore être découverte par l'analyse spectrale à l'aide du procédé suivant. Dans une éprouvette, munie d'un bouchon, on mélange l'urine à essayer avec de l'*acide acétique cristallisable*, puis avec son volume au moins d'*éther* et on agite avec précaution : l'hématine présente se dissout dans l'éther et communique à ce liquide une couleur *rougeâtre*. Si on verse l'éther décanté dans l'hématinomètre et si on l'examine au spectroscope, on voit maintenant deux bandes d'absorption caractéristiques, une très-nette couvrant la ligne C dans le rouge et une un peu plus diffuse dans le vert devant la ligne E; une troisième bande entre *b* et F est généralement très-peu apparente (*F. Nawrocki*). D'après mes propres expériences, il est nécessaire, lorsque la solution éthérée d'hématine est un peu étendue, de l'examiner en couche épaisse, dans un tube à essai par exemple, et alors on ne voit nettement, avec les petits appareils, que la bande dans le rouge.

L'urine qui renferme du sang, que l'hémoglobine soit ou ne soit pas décomposée, contient naturellement de l'albumine et donne par consé-

quent lorsqu'on la fait bouillir, après l'avoir acidulée avec de l'acide acétique, un coagulum d'albumine et d'hématine coloré en brun et qui devient presque noir par dessiccation. L'alcool sulfurique enlève l'hématine au coagulum lavé, le liquide se colore en rouge ou brun rouge, il donne au spectroscope, s'il est suffisamment concentré, la bande d'absorption caractéristique des *solutions d'hématine acides* (voyez fig. 44-4, p. 110), et, évaporé et incinéré, il fournit une cendre contenant du peroxyde de fer.

[La recherche du sang dans l'urine peut aussi être effectuée par la méthode suivante recommandée par *Almèn.*

On mélange dans un petit tube d'essai quelques centimètres cubes de teinture de gaïac, un volume égal d'essence de térébenthine, on agite jusqu'à ce qu'il se soit formé une émulsion et maintenant on ajoute avec précaution l'urine à essayer, de manière qu'elle se rassemble au fond du tube. Lors du contact de l'émulsion et de l'urine, la résine de gaïac se sépare sous forme d'un précipité blanc et ensuite jaune sale ou vert. Mais si l'urine renferme du sang, n'y en aurait-il que des traces, la résine se colore en bleu plus ou moins intense, souvent presque en bleu indigo. Avec l'urine normale ou une urine contenant du pus cette coloration bleue ne se produit pas, elle se montre seulement en présence du sang. (Voyez pour la préparation de la teinture de gaïac nécessaire pour cette opération : *Détermination des taches de sang*, § 212, 2, *a*).]

13. *Recherche du carbonate d'ammoniaque.* — Si l'urine contient de grandes quantités de carbonate d'ammoniaque, il ne faut pas perdre de vue que ce liquide putréfié et devenu alcalin, renferme toujours du carbonate d'ammoniaque provenant de la décomposition de l'urée (voyez § 151). Mais l'urine fraîchement émise contient quelquefois du carbonate d'ammoniaque. Dans ce cas elle est trouble, sédimenteuse, elle a une odeur ammoniacale, une réaction fortement alcaline et fait effervescence avec les acides. Si on la chauffe avec une lessive de soude ou de potasse, il se dégage de l'ammoniaque. La réaction alcaline de l'urine peut être due à la présence de *carbonates alcalins fixes* (à la suite de l'ingestion de carbonates alcalins, de sels alcalins à acides végétaux, d'eaux minérales alcalines) ou à celle du *carbonate d'ammoniaque*; dans les deux cas le papier de tournesol rouge est bleui et le papier de curcuma est bruni ; mais si l'on a affaire à des carbonates alcalins fixes, la couleur bleue du papier de tournesol et la couleur brune du papier de curcuma persistent, tandis qu'elles disparaissent au contact de l'air, lorsqu'on est en présence de carbonate d'ammoniaque. Lorsque l'urine devient alcaline dans la vessie par suite de la formation de carbonate d'ammoniaque, ce phénomène doit être pris en grande considération par le médecin.

Pour découvrir les sels ammoniacaux, notamment le carbonate d'ammoniaque, dans l'urine putréfiée, il n'est pas besoin d'avoir recours à une méthode bien sensible. L'odeur suffit pour déceler la présence de l'ammoniaque ; si l'on chauffe une pareille urine à réaction alcaline avec de la lessive de soude, l'odeur ammoniacale devient encore plus pénétrante ; si

on la mélange avec de l'acide chlorhydrique, de l'acide carbonique se dégage avec effervescence.

Mais lorsqu'il s'agit de savoir si une urine normale fraîchement émise et à réaction *acide* renferme de *faibles* quantités de sels ammoniacaux, la solution de la question est rendue très-difficile par cette circonstance que l'urée, qui lors de la putréfaction de l'urine se dédouble en ammoniaque et acide carbonique (voyez §§ 105 et 131), dégage un peu d'ammoniaque dès qu'on ajoute dans ses solutions aqueuses du *carbonate de chaux*, du *carbonate de magnésie*, ou bien du *phosphate de soude.*

On découvre de la manière suivante les moindres traces d'ammoniaque qui se dégagent de l'urine.

a. On prend un petit vase de verre plat muni d'un couvercle fermant bien, et sur la face interne de ce dernier on colle avec de la cire une capsule de porcelaine blanche humectée avec de l'acide sulfurique très-étendu, reconnu exempt d'ammoniaque au moyen du réactif de *Nessler* (§ 14, p. 51). On verse dans le vase de verre l'urine à essayer, on place le couvercle enduit avec un peu d'huile et on abandonne l'appareil à lui-même pendant une heure dans un appartement modérément chauffé (à 18° ou 20°). On enlève ensuite le couvercle avec la capsule, on fait tomber dans celle-ci quelques gouttes de réactif de *Nessler*, et il se produit une coloration rougeâtre, si de l'ammoniaque s'est dégagée (*Brücke*).

b. On mélange environ 200 centimètres cubes de l'urine à essayer avec de l'alcool, on filtre pour séparer le précipité floconneux qui a pu se produire et l'on ajoute du *chlorure de platine* au liquide filtré. Lorsque le précipité de *chlorure de platine et de potassium*, mélangé d'un peu de *chlorure de potassium et d'ammonium*, s'est déposé, on décante le liquide surnageant, on lave le précipité par décantation avec de l'alcool, on le dessèche à 100° et on le chauffe au rouge faible dans un tube de verre bien sec. S'il contient du chlorure de platine et d'ammonium, du *chlorure d'ammonium* sublime en aiguilles blanches disposées comme des barbes de plumes, qui se déposent sur la partie froide du tube (*Heintz*, *Hoppe-Seyler*).

c. On fait geler au froid de l'hiver ou dans un mélange réfrigérant l'urine fraîchement émise, puis on la fait ensuite dégeler, et les urates, y compris l'urate d'ammoniaque présent, se séparent. On les rassemble sur un filtre, on les lave avec de l'eau et on les traite par l'acide chlorhydrique. On filtre pour isoler l'acide urique séparé, on précipite le liquide filtré par le chlorure de platine, et on obtient ainsi un précipité dans lequel on recherche la présence du chlorure de platine et d'ammonium comme il a été dit précédemment (*b*) (*Wicke*).

14. *Recherche de l'hydrogène sulfuré.* — L'hydrogène sulfuré se trouve assez rarement dans l'urine; son apparition la plus fréquente a lieu dans les maladies de la vessie, les paralysies, et il est généralement accompagné de pus décomposé. L'odeur de l'hydrogène sulfuré suffit pour déceler la présence de ce gaz. On le reconnaît plus sûrement à la propriété qu'il possède de noircir une bande de papier humecté d'acétate de plomb. La meilleure

manière de procéder est la suivante : on introduit l'urine dans un petit ballon ; à l'aide d'un bouchon fermant imparfaitement le vase, on suspend dans le col de ce dernier une bande de papier d'acétate de plomb, de manière qu'elle ne soit pas mouillée par le liquide. Si maintenant on chauffe doucement l'urine, la bande de papier brunit et noircit promptement.

§ 141.

ESSAI QUALITATIF DES SÉDIMENTS URINAIRES.

Si dans la première partie de l'urine qui a été abandonnée au repos, il s'est formé un *sédiment*, ou lorsqu'un sédiment existant déjà dans le liquide s'est complétement déposé, on procède à son essai. Après avoir noté les propriétés physiques du sédiment, sa couleur, son aspect, etc., on décante aussi complétement que possible l'urine qui le surnage et l'on porte le reste dans un verre terminé en pointe (verre à champagne). Au bout de peu de temps, le sédiment s'est déposé dans la pointe du vase et maintenant le liquide surnageant peut encore être décanté avec une pipette. Sur le porte-objet du microscope on dépose une goutte du liquide restant, contenant le sédiment, après l'avoir bien agité. A l'exception d'une petite portion que l'on met de côté, on rassemble le reste sur un filtre, on le dessèche et on l'emploie pour les réactions que nécessitent le cas auquel on a affaire.

On commence toujours l'étude des sédiments par leur *examen microscopique*.

Les cas suivants peuvent se présenter : *a*. Le sédiment est cristallisé, c'est-à-dire qu'au microscope il paraît consister en cristaux bien développés; *b*. Il est amorphe, c'est-à-dire qu'on ne peut pas y découvrir au microscope de cristaux bien développés; *c*. Il se compose d'éléments organisés ayant une forme histologique; *d*. Toutes ces formes se trouvent les unes à côté des autres.

Les *sédiments cristallisés* peuvent se composer des corps suivants :

Acide urique, *oxalate de chaux*, *cystine*, *acide hippurique*, *tyrosine*, *phosphate ammoniaco-magnésien*, *phosphate de chaux*, *hypoxanthine* (?).

Les *sédiments amorphes* peuvent contenir :

Urates (urate de soude, de potasse, d'ammoniaque, urate de chaux, ce dernier très-rarement); *phosphates alcalino-terreux* (de chaux et de magnésie).

Les *sédiments organisés* peuvent consister en :

Épithélium pavimenteux et cylindrique, cellules de mucus et de pus, globules sanguins et coagula fibrineux, cylindres épithéliaux des tubes de Bellini, cylindres granulés des reins ou cylindres hyalins très-transparents, — spermatozoïdes, *Sarcina ventriculi*, — champignons filiformes et infusoires.

§ 142.

SÉDIMENTS CRISTALLISÉS.

1. *Sédiments d'acide urique pur.* On les rencontre dans les maladies fébriles aiguës, assez fréquemment dans la goutte et le rhumatisme, mais ils se déposent aussi dans l'urine normale abandonnée longtemps à elle-même, avant l'apparition de la fermentation alcaline.

L'urine qui laisse déposer des sédiments d'acide urique a ordinairement une couleur foncée et le plus souvent une réaction fortement acide. Le sédiment n'est jamais incolore, il a quelquefois une couleur pâle, mais plus fréquemment il est jaune foncé ; il a une apparence sableuse et le plus souvent cristalline même à l'œil nu.

A. *Examen microscopique.*

Le microscope montre des tables rhombiques, quelquefois d'un volume considérable et ordinairement colorées en jaune brun ou en un beau jaune d'or. Fig. 86 ; voyez aussi *Funke*, *Atlas*, pl. XVII, fig. 1 et 6 ; pl. VII, fig. 1 et 3. *Robin* et *Verdeil*, *Atlas*, pl. IX, fig. 1 et 2 ; pl. XII ; pl. XIII, fig. 1 et 3. Quelquefois les angles obtus du rhombe sont arrondis et le cristal offre alors la forme d'un fuseau. *Funke*, pl. VII, fig. 1 ; *Robin* et *Verdeil* pl. XI, fig. 1, *a*, *b*, *c*, *d*, *e*. On observe rarement des cylindres courts en forme de tonneaux (*Robin* et *Verdeil*, pl. XI, fig. 2 *e*), ainsi que des amas cristallins en forme de rosettes, qui, ainsi qu'on peut s'en assurer en pressant et en poussant le couvre-objet, se composent également de tables rhombiques de différentes grandeurs reposant sur leurs angles et convergeant vers un centre commun. *Funke*, pl. VII, fig. 3 ; pl. XVII, fig. 3 ; *Robin* et *Verdeil*, pl. XI, fig. 2 *k*; pl. XIII, fig. 1, *f*, *g*, *h*.



Fig. 86. — Acide urique (sédiment).

B. *Essai chimique.*

a. Un échantillon du sédiment, chauffé sur une lame de platine brûle sans résidu sensible en répandant une odeur d'acide cyanhydrique.

b. Un deuxième échantillon, bouilli avec de l'eau, ne cède rien à ce liquide. L'eau après avoir été séparée par filtration ne se trouble pas par le refroidissement.

c. Un troisième échantillon donne avec l'*acide azotique* la réaction de la *murexide*. (Voy. § 92, p. 180). L'acide urique libre ne se trouve jamais seul dans les sédiments pathologiques, il est ordinairement mélangé avec des urates et de l'oxalate de chaux.

2. Les *sédiments d'oxalate de chaux* se trouvent fréquemment dans l'urine *acide*, *neutre* et *alcaline*, où ils sont souvent mélangés avec de l'acide urique et des urates. De pareils sédiments apparaissent en grande quantité dans l'affection connue des médecins sous le nom d'*oxalurie*. L'urine des personnes atteintes d'oxalurie est généralement de couleur foncée, elle possède une odeur qui rappelle celle du réséda ou des cynorrhodons, et elle est riche en acide urique et en urée.

A. *Examen microscopique.*

Ce sont de jolis petits *octaèdres carrés*, brillants, transparents, réfractant fortement la lumière, à angles aigus et ressemblant à des enveloppes de lettres. La forme est très-caractéristique et c'est tout au plus si on pourrait la confondre avec des octaèdres de sel marin, qui à cause de la grande solubilité de ce sel ne se rencontrent jamais dans les sédiments. Fig. 87; voyez aussi *Funke, Atlas*, pl. XVII, fig. 2; pl. II, fig. 1. *Robin* et *Verdeil*, *Atlas*, pl. VI, fig. 2 et 3.



Fig. 87. — Oxalate de chaux. (Sédiment d'une urine d'un malade atteint de typhus; outre les cristaux d'oxalate de chaux, on voit des corpuscules de mucus, des spermatozoïdes, un coagulum muqueux et des corpuscules de ferment urinaire.)

B. *Essai chimique.*

a. Un échantillon du sédiment, chauffé sur une lame de platine, se transforme sans noircir en carbonate de chaux, s'il ne se compose que d'oxalate calcaire. L'échantillon calciné fait par conséquent effervescence lorsqu'on l'arrose avec de l'acide chlorhydrique.

b. L'*eau* ne dissout le sédiment ni à froid ni à l'ébullition. L'*acide acétique* est aussi sans action sur lui.

c. Si on traite le sédiment par l'*acide chlorhydrique* étendu, il se dissout, l'*ammoniaque* le sépare de sa solution chlorhydrique sous forme d'un précipité blanc.

3. *Sédiments de cystine.* Il a déjà été question § 140 de la rareté de la cystine dans l'urine et des caractères de l'urine qui renferme de cette substance.

A. *Examen microscopique.*

Tables hexagonales incolores, transparentes, très-régulières, à structure lamelleuse, généralement très-bien développées et isolées, plus rarement réunies en groupes. Ces tables ont quelquefois deux ou trois côtés plus courts que les autres. La surface des cristaux paraît très-sombre, lorsque la lumière y tombe obliquement. Fig. 88; voyez aussi *Funke*, *Atlas*, pl. III, fig. 6; *Robin* et *Verdeil*, *Atlas*, pl. XXXIII.

De ses solutions ammoniacales la cystine se sépare en prismes rectangulaires et rhombiques.

B. *Essai chimique.*

Si le sédiment ne se compose que de cystine :

a. Un échantillon, chauffé sur une lame de platine, brûle avec une flamme

vert-bleu en dégageant une odeur piquante caractéristique d'acide cyanhydrique.

b. Un échantillon traité par l'*eau*, ne s'y dissout pas, il est également insoluble dans l'*acide acétique*, mais il se dissout dans l'*acide chlorhydrique* et est précipité de sa dissolution par le *carbonate d'ammoniaque*.

c. Un autre échantillon traité par le *carbonate d'ammoniaque* s'y dissout, ainsi que dans l'ammoniaque *caustique*, et est précipité de la solution ammoniacale par l'*acide acétique*.

d. Un échantillon dissous dans la *potasse* ou dans la *soude* et bouilli avec une dissolution d'*oxyde de plomb* et de *potasse caustique*, donne un précipité noir de *sulfure de plomb*. Voyez pour les autres réactions § 118.

La cystine se trouve quelquefois dans les sédiments mélangée avec des urates, avec du phosphate ammoniaco-magnésien et du pus.

4. *Sédiments d'acide hippurique*. Ces sédiments sont extrêmement rares dans l'urine humaine, ils ont cependant été observés chez des personnes en santé après l'ingestion de grandes quantités de fruits, de baies de myrtille, et après l'administration des acides benzoïque et succinique, ainsi que dans différentes maladies. L'urine qui dépose des sédiments d'acide hippurique doit

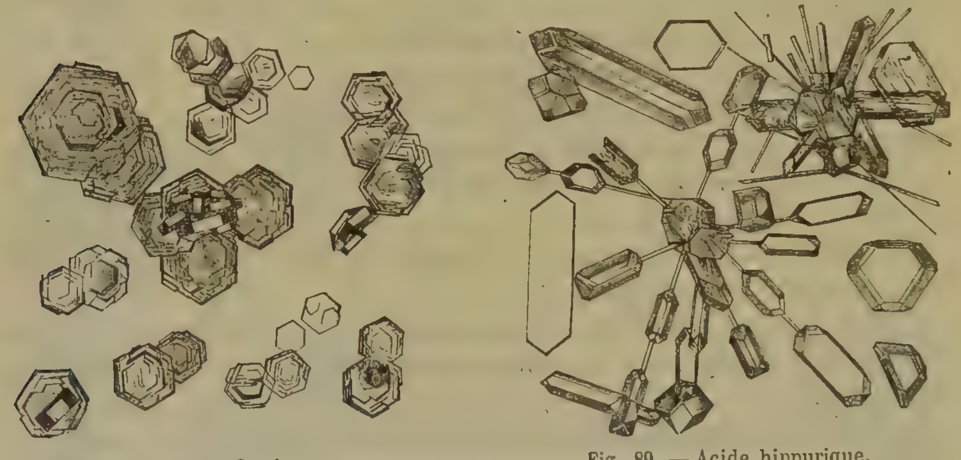


Fig. 88. — Cystine. Fig. 89. — Acide hippurique.

nécessairement avoir une réaction *acide*, parce que cet acide peut être facilement séparé de ses sels par un acide libre, et il ne se rencontre même dans l'urine qu'en combinaison avec des bases.

A. *Examen microscopique*.

L'acide hippurique se présente au microscope sous forme de prismes rhombiques ou de cristaux aiguillés. Fig. 89; voyez aussi *Funke*, *Atlas*, pl. VIII, fig. 3. La forme cristalline n'est pas du reste assez caractéristique pour permettre de tirer une conclusion certaine sur la nature du sédiment. Quelquefois un pareil sédiment se compose d'un mélange de cristaux d'acide urique et d'acide hippurique ou bien de gros cristaux d'acide urique qui se trouvent hérissés de cristaux aiguillés d'acide hippurique.

B. *Essai chimique*.

Comme l'acide hippurique ne présente pas de réactions bien caractéristiques, il faut procéder à un essai chimique du sédiment d'après le § 95.

5. Les *sédiments de tyrosine* ne s'observant que dans une maladie, l'*atrophie aiguë du foie*, et leur présence étant presque constante dans cette affection, ils doivent être regardés comme un signe pathognomonique. Une pareille urine contient généralement d'abondantes quantités de tyrosine et de leucine, et ordinairement aussi des pigments biliaires et de l'albumine, tandis que la proportion de l'urée et de l'acide urique peut être amoindrie jusqu'à disparaître entièrement. Les sédiments de tyrosine sont jaune verdâtre ou incolores et ils se présentent quelquefois sous forme de masses globuleuses, qui même à l'œil nu offrent l'apparence d'amas cristallins.



Fig. 90. — Tyrosine.

A. *Examen microscopique.*

Les sédiments de tyrosine se présentent au microscope sous forme d'aiguilles extrêmement fines, fréquemment groupées en doubles pinceaux ou en étoiles. En se séparant de leur solution ammoniacale, ils donnent aussi quelquefois des prismes à quatre faces mieux développés, et également presque toujours réunis en étoiles. (Fig. 90, voyez aussi *Funke*, *Atlas*, pl. IV, fig. 3).

B. *Essai chimique.*

Comme les formes microscopiques de la tyrosine ne sont pas absolument caractéristiques, il faut procéder à un essai chimique du sédiment pour être fixé sur sa nature. On effectue cet essai d'après le § 115. On doit avant tout constater la combustibilité du sédiment, puis effectuer les réactions avec l'azotate de bioxyde de mercure, ainsi qu'avec l'acide sulfurique concentré et le perchlorure de fer (réaction de *Piria*).

6. *Sédiments de phosphate ammoniaco-magnésien.* Toute urine dépose des sédiments de phosphate ammoniaco-magnésien, lorsqu'elle commence à se putréfier ; mais quelquefois ces sédiments se trouvent dans l'urine fraîchement émise, notamment dans les maladies de la vessie et de la moelle, ainsi que dans le diabète. Une pareille urine a généralement une réaction *alcaline*, quelquefois *neutre ;* on a cependant aussi observé ces sédiments dans des urines faiblement acides. Les sédiments de phosphate ammoniaco-magnésien sont généralement mélangés avec des sédiments amorphes de phosphate terreux et d'urates, ainsi qu'avec des éléments organisés : mucus, pus, champignons, etc., et alors ils sont généralement muco-floconneux ; s'ils sont purs, ils sont blancs et très-brillants et offrent même à l'œil nu une apparence cristalline.

A. *Examen microscopique.*

Les formes cristallines microscopiques du phosphate ammoniaco-magnésien sont si caractéristiques, que c'est à peine si on peut les confondre avec d'autres. Les formes les plus communes sont des combinaisons du prisme vertical rhombe, et parmi ces formes celles qui sont comparables à des couvercles de cercueil sont les plus communes. Les cristaux ont des contours nets, les faces dans l'ombre paraissent très-sombres, celles qui sont éclairées très-claires et très-brillantes, et au microscope ils sont *toujours* complétement incolores. Fig. 91 ; voyez aussi *Funke*, *Atlas*, pl. XVII, fig. 5 et pl. XVIII.



Fig. 91. — Phosphate ammoniaco-magnésien, octaèdres d'oxalate de chaux (*a*) et prismes d'urate de soude groupés en étoiles (sédiment d'une urine en fermentation alcaline avancée).

B. *Essai chimique.*

Un échantillon du sédiment, chauffé sur une lame de platine, ne noircit pas, il dégage de l'ammoniaque, reconnaissable à la couleur bleue qu'il communique au papier de tournesol rouge humide, et il laisse un résidu blanc gris de *phosphate de magnésie*, qui se dissout sans effervescence dans l'acide azotique.

L'eau froide ou chaude ne dissout pas le sédiment, mais il se dissout dans l'*acide acétique* même très-étendu. L'ammoniaque donne dans cette dissolution un précipité cristallin de phosphate ammoniaco-magnésien. (Voy. § 26.)

7. Des *sédiments de phosphate de chaux cristallisé* ont été observés par *Hill-Hassal*, ainsi que par *Bence-Jones*. Une urine qui dépose de pareils sédiments est ordinairement pâle, elle a une réaction acide et elle devient facilement alcaline.

A. *Examen microscopique.*

D'après *Hill-Hassal*, les cristaux microscopiques du phosphate de chaux (probablement du phosphate neutre : CaO^2,HO,PhO^5) se présentent sous forme d'amas cristallins globuleux, de pyramides hexagonales obliques très-minces, accolées par leurs extrémités larges ou étroites, ou bien encore à l'état de lamelles croisées en forme de lancettes.

B. *Essai chimique.*

L'essai chimique s'effectue d'après le § 24 ou d'après la méthode qui sera décrite plus loin.

Bence-Jones aurait découvert un sédiment cristallisé de *xanthine* dans l'urine d'un jeune garçon de neuf ans et demi. Les cristaux microscopiques en forme de pierre à aiguiser ressemblaient aux formes non développées de l'acide urique, dont l'examen chimique avait démontré l'absence. *Scherer* considère le corps observé comme de l'*hypoxanthine*.

§ 143.

II. — SÉDIMENTS AMORPHES.

1. *Sédiments d'urates.* — Ces sédiments se rencontrent très-fréquemment, notamment dans les maladies fébriles aiguës, mais quelquefois aussi chez les personnes saines à la suite de violents efforts musculaires, d'une forte transpiration, etc. La réaction d'une urine contenant de pareils sédiments est généralement acide, et ceux-ci sont ordinairement mélangés avec de l'acide urique libre ; mais ils se rencontrent aussi dans une urine alcaline, et alors ils se trouvent mêlés, le plus souvent, avec des phosphates terreux. La couleur de l'urine et des sédiments est très-variable. L'urine est tantôt jaune pâle, tantôt jaune foncé, rougeâtre, rouge brun ; la couleur du sédiment est blanc gris, rouge rose, rouge brique (*sedimenta lateritia* des anciens médecins), rouge brun ou rouge cuivre. Les sédiments ressemblent souvent, à s'y méprendre, à du mucus, à du pus ou même à du sang. De l'oxalate de chaux se trouve aussi mélangé avec les sédiments d'urates. Ils se composent principalement d'urate de soude et d'urate de potasse, ils renferment aussi ordinairement de l'urate d'ammoniaque.

A. *Examen microscopique.*

Au microscope les sédiments d'urates sont formés de petits grains arrondis ou anguleux très-foncés (*Funke*, *Atlas*, pl. XVII, fig, 2, 3 et 6), qui sont isolés ou réunis en amas et en groupes irréguliers (urate de soude ; fig. 92, partie inférieure), soit sous forme de masses foncées globuleuses, armées de piquants ou de pointes (urate d'ammoniaque ; fig. 93 ; voyez aussi *Funke*, *Atlas*, pl. XVIII, fig. 3, 4 et 5 notamment). Si on dépose un peu d'acide chlorhydrique sur le porte-objet, le sédiment disparaît peu à peu, lorsqu'il se compose d'urates, et à sa place se montrent de petites tables rhombiques ou des cristaux fusiformes d'acide urique (*Funke*, *Atlas*, pl. VII, fig. 1 ; *Robin* et *Verdeil*, pl. XI, fig. 1, pl. XII, *f*, et pl. XIII, fig. 2).

Si le sédiment est mixte, on voit naturellement apparaître, les unes à côté des autres, les formes caractéristiques des éléments du mélange. Ainsi la figure 2 de la planche XVII de *Funke* représente un sédiment d'acide urique, d'urate de soude et d'oxalate de chaux ; la figure 4 un sédiment d'urate de soude, de phosphates terreux et mucus coagulé ; la figure 6 un sédiment d'urate de soude, d'acide urique et de champignons de fermentation. La figure 1, pl. XVIII, donne la gravure d'un sédiment d'acide urique, d'urate de soude et de champignons de fermentation ; les figures 3, 4 et 5 celles de sédiments de phosphate ammoniaco-magnésien et d'urate d'ammoniaque. (Voyez la figure 93 p. 276.)

B. *Essai chimique.*

Si l'examen microscopique a rendu probable la présence d'urates, on procède aux expériences suivantes pour confirmer le résultat.

a. On chauffe peu à peu jusqu'à l'ébullition un échantillon de l'urine sédimenteuse après l'avoir bien agité. S'il n'y a que des urates, tout se dissout en donnant un liquide clair. Mais si on laisse l'échantillon reposer, il se trouble par suite de la séparation des urates. Si outre des urates l'urine contient aussi de l'acide urique ou de l'oxalate de chaux, ces corps restent non dissous. On filtre alors le liquide bouillant, et il reste sur le filtre les éléments insolubles que l'on soumet à l'examen chimique.

b. On chauffe sur une lame de platine une partie du sédiment rassemblé sur le filtre, après l'avoir lavé et desséché : s'il n'y a que de l'urate d'ammoniaque, il brûle sans résidu sensible ; si, au contraire, il y avait des urates de soude ou potasse, on obtient un résidu fondu, brunissant le papier de curcuma et faisant effervescence avec les acides.

c. En chauffant un troisième échantillon du sédiment avec une *lessive*



Fig. 92. — Urate de soude amorphe et cristallisé avec octaèdres d'oxalate de chaux et coagulum muqueux (sédiment d'une urine en fermentation alcaline).

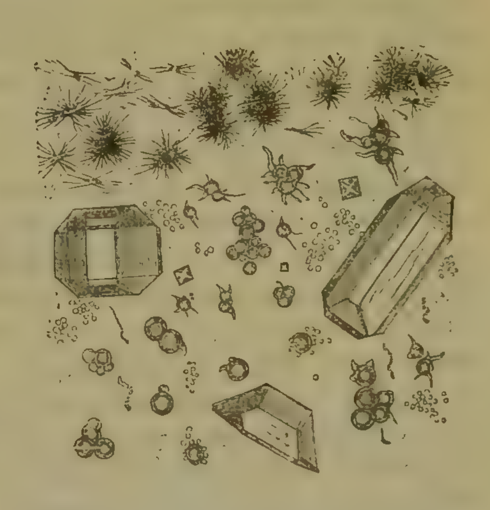


Fig. 93. — Urate d'ammoniaque avec phosphate ammoniaco-magnésien en gros cristaux et octaèdres d'oxalate de chaux (sédiment d'une urine alcaline, dans lequel on voit aussi des globules hyalins de ferment urinaire et quelques vibrions.

de potasse, il se dégagera de l'*ammoniaque*, s'il y a de l'urate d'ammoniaque, et l'on reconnaîtra ce gaz à son odeur et à sa réaction sur le papier rouge de tournesol humide.

d. Enfin on emploie un quatrième échantillon pour produire la *réaction de la murexide*.

2. *Sédiments de phosphates terreux*. — Ils se composent en général d'un mélange de phosphate ammoniaco-magnésien déjà décrit (voy. § précédent), et de phosphate de chaux amorphe. Suivant leur nature, ils apparaissent toujours dans une urine alcaline ou neutre. Ces sédiments sont géné-

ralement d'un blanc sale et floconneux; l'urine qui les dépose est trouble.

A. *Examen microscopique.*

Le phosphate de chaux amorphe paraît au microscope sous forme de petites molécules globuleuses, fortement réfringentes, à contours très-sombres, ou bien en grumeaux très-transparents, peu apparents, qui peuvent facilement passer inaperçus lorsque l'instrument n'est pas parfaitement disposé.

B. *Essai chimique.*

a. On chauffe graduellement à l'ébullition un échantillon de l'urine sédimenteuse préalablement agitée. Le liquide ne s'éclaircit pas. Mais si on agite avec peu d'*acide acétique*, tout se dissout en un liquide clair (distinction d'avec l'oxalate de chaux et l'acide urique). Si l'on sursature la solution acétique par l'*ammoniaque*, il se forme un précipité floconneux.

b. On chauffe un deuxième échantillon sur une lame de platine; si le sédiment se compose de phosphates terreux, il ne noircit pas. Si le résidu fond facilement au chalumeau, et s'il donne, avec la solution de cobalt, un émail brun noir, le sédiment se composait de phosphate de chaux dit neutre. Si, au contraire, il ne fond pas au chalumeau, mais s'il se comporte, du reste, comme le phosphate neutre, on a affaire à un sédiment de phosphate basique de chaux.

c. On peut dissoudre un troisième échantillon du sédiment dans l'acide sulfurique étendu, et rechercher dans la solution l'acide phosphorique et la chaux, d'après le § 24.

§ 144.

III. — SÉDIMENTS ORGANISÉS.

Sédiments de matières organisées. A ce groupe appartiennent les sédiments de mucus, de pus, de coagula sanguins et fibrineux, de spermatozoïdes, de champignons et d'infusoires, et enfin de *Sarcina ventriculi.*

Ces corps, étrangers à l'urine, n'ont de l'importance qu'au point de vue physiologique et pathologique; la chimie n'a à s'occuper ni de leurs caractères, ni de leur détermination, qui s'effectue à l'aide du microscope et suppose des connaissances histologiques. Nous nous bornerons à quelques remarques et à l'indication de bonnes gravures [1].

Si le sédiment se compose de substances organisées, celles-ci peuvent consister en les corps suivants :

a. Épithélium pavimenteux et cylindrique.

b. Corpuscules de mucus et de pus. (Voyez *Funke*, atlas, pl. XVII, fig. 5.)

c. Cylindres urinaires, ce sont : soit des cylindres épithéliaux des tubes de Bellini, dont les cellules arrondies et à noyaux sont rendues visibles par une masse moléculaire finement granuleuse (voyez *Funke*, atlas, pl. XVI, fig. 4), soit des cy-

[1] Voyez pour la description détaillée des *sédiments organisés : Neubauer et Vogel*, De l'urine et des sédiments urinaires, traduit de l'allemand par le Dr *L. Gautier*, pages 142 et 364, Paris 1870.

lindres fibrineux, exsudats des tubes de Bellini (voyez *Funke*, pl. XVI, fig. 6), soit enfin des boyaux hyalins très-transparents, ressemblant à des cylindres creux et disparaissant au contact de la potasse, en laissant une masse finement granuleuse (voyez *Funke*, atlas, pl. XVI, fig. 5); *Lehmann* considère ces derniers éléments comme la membrane propre des canalicules urinaires ; *Frerichs* comme des caillots fibrineux aplatis.

d. Spermatozoïdes. (Voyez *Neubauer* et *Vogel*, de l'urine et des sédiments urinaires, p. 152.)

e. Globules sanguins. (Voyez *Funke*, atlas, pl. XI, fig. 1 et suivantes.)

f. Champignons filiformes. Ils ne se trouvent ordinairement que dans l'urine décomposée et devenue alcaline. (Voyez *Funke*, pl. XVIII, fig. 6.)

g. Infusoires. On ne les rencontre généralement aussi que dans l'urine devenue alcaline : *Vibrio lineola* (?) et *Monas Termo Ehrenb.* (Voyez *Neubauer et Vogel*, p. 153).

h. Grumeaux de fibrine ; très-rares, et alors presque toujours en grande quantité.

i. Sarcina ventriculi Goodsir. Très-rare. La forme caractéristique rend toute confusion difficile. (Voyez *Funke*, atlas, pl. XVI, fig. 4; *Neubauer* et *Vogel*, p. 154.)

§ 145.

RECHERCHE DES ÉLÉMENTS ACCIDENTELS DE L'URINE.

Nous ne nous occuperons ici que des éléments accidentels de l'urine humaine, dont la détermination peut avoir de l'importance pour le médecin et pour la pratique médicale, que la présence de ces éléments soit due à l'administration de médicaments ou à l'ingestion de poisons.

Au nombre de ces corps nous mettons les iodures et les bromures métalliques, l'iode et le brome libres, les carbonates alcalins, les sels de plomb, de cuivre et de mercure, les combinaisons de l'arsenic et de l'antimoine ; parmi les poisons et les médicaments organiques nous compterons la quinine, la morphine, la strychnine et les autres alcaloïdes vénéneux.

1. — *Recherche de l'iode dans l'urine.*

D'après de nombreuses expériences, les iodures métalliques et l'iode libre passent très-promptement dans l'urine à la suite de leur administration, et, s'ils ne sont pas en quantité trop faible, ils peuvent être découverts dans ce liquide par les méthodes connues, sans qu'il soit besoin de procéder à une préparation préliminaire. On opère comme il suit :

a. A un échantillon de l'urine on ajoute un peu d'*empois d'amidon*, on agite bien, on ajoute ensuite un peu d'*eau de chlore* fraîchement préparée ou bien une ou deux gouttes d'*acide azotique fumant* et l'on agite de nouveau. S'il y a de l'iode, l'amidon prend une belle couleur bleu foncé ou bleu noir.

b. A un deuxième échantillon de l'urine, on ajoute de l'*eau de chlore*, puis quelques gouttes de *sulfure de carbone* et on agite. Après agitation, même s'il n'y a que très-peu d'iode, la couche de sulfure de carbone, qui se dépose promptement au fond du vase, se colore en *rouge violet*

c. Pour confirmer les résultats obtenus, on ajoute à un troisième échantillon d'urine une solution de *chlorure de palladium.* Si la quantité de l'iode n'est pas trop faible, il se produit immédiatement un précipité noir d'*iodure de palladium*, insoluble dans l'acide chlorhydrique, soluble dans l'ammoniaque ; lorsque les liqueurs sont très-étendues, le précipité ne se forme que lentement.

Lorsque l'urine contient de *très-petites* quantités d'iodures métalliques, les réactions précédentes exécutées sans préparation préalable peuvent ne pas réussir ou donner un résultat douteux. Dans ce cas, on procède de la manière suivante :

On mélange environ 1000 centim. cub. d'urine avec 2 gram. de potasse ou de soude caustique, on évapore à sec au bain de sable et l'on incinère le résidu dans un creuset de porcelaine. On épuise la cendre obtenue avec de l'eau tiède, et l'on essaye la solution filtrée d'après les méthodes indiquées précédemment.

2. — *Recherche du brome dans l'urine.*

Introduits dans l'organisme, le brome et les bromures métalliques passent aussi très-rapidement dans l'urine ; mais, pour les découvrir avec certitude, il est nécessaire de suivre une voie analogue à celle qui a été indiquée pour la recherche de petites quantités d'iode.

On évapore l'urine à sec exactement comme il a été dit plus haut, après addition d'un peu de potasse, on incinère le résidu, on épuise la cendre avec de l'eau tiède, on filtre et on essaye la solution comme il suit :

a. On mélange un échantillon de la solution avec de l'*eau de chlore*, on ajoute de l'éther et on agite avec soin. S'il y a des bromures métalliques, l'éther, qui se sépare promptement, est coloré en *jaune rouge* plus ou moins foncé. (Si la quantité des bromures n'est pas trop faible, la solution aqueuse prend une coloration jaune aussitôt après l'addition de l'eau de chlore.) Si, à l'aide d'une pipette on décante la couche d'éther, et si dans un autre tube d'essai on l'agite avec une lessive de potasse ou de soude, le liquide éthéré redevient incolore.

b. On mélange un deuxième échantillon de la solution avec de l'*eau de chlore*, quelques gouttes de *chloroforme* ou de sulfure de carbone et l'on agite avec soin. S'il y a du brome, même en très-faible quantité, les liquides nommés en dernier lieu se colorent en *jaune rouge*.

Les deux réactions indiquées en *a* et *b* peuvent aussi être effectuées avec l'urine primitive, mais alors elles ne donnent un résultat positif que si on ajoute beaucoup d'eau de chlore et si la quantité du brome est considérable. Le brome s'unit très-fortement avec certains éléments de l'urine, et il ne peut être mis en liberté qu'avec beaucoup d'eau de chlore et il ne l'est même qu'incomplétement. D'après cela, si la réaction effectuée avec l'urine primitive donne un résultat négatif, il ne faut pas en conclure que le brome est absent.

3. — *Recherche du mercure dans l'urine.*

Après les empoisonnements par les préparations mercurielles, à la suite de leur administration longtemps continuée, ainsi que dans l'empoisonnement chronique par le mercure auquel sont sujets les fabricants de miroirs, de baromètres, les ouvriers employés dans les mines de mercure, etc., de petites quantités de ce métal passent dans l'urine. Dans ces cas, il peut être intéressant pour le médecin de constater la présence du mercure dans l'urine. Le procédé suivant, indiqué par *Fr. Schneider*, est tout à fait convenable pour cette recherche. Dans une grande capsule de porcelaine on verse à une grande quantité d'urine, au moins 2 ou 3 litres (l'urine de 3 ou 4 jours), on ajoute par chaque litre de liquide 5 gram. de chlorate de potasse, puis de l'acide chlorhydrique, jusqu'à réaction fortement acide, et l'on chauffe au bain-marie, jusqu'à ce que la couleur foncée que le liquide prend en commençant ait disparu. Si, en continuant l'évaporation, la liqueur redevient foncée, on ajoute de nouveau un peu de chlorate de potasse et d'acide chlorhydrique et l'on chauffe encore pendant un temps suffisant pour expulser tout le chlore libre. On évapore encore afin de réduire le liquide à un petit volume, mais il ne faut pas pousser la concentration jusqu'à la cristallisation du chlorure de potassium. Il suffit, en général, de réduire le liquide au septième ou au huitième de son volume primitif. On filtre, on verse le liquide dans un vase de verre plus large que haut et on le soumet à l'*électrolyse*. Dans ce but, on emploie 5 ou 6 éléments de *Grove* ou de *Smee* ou 4 éléments de *Bunsen*, dont l'*anode* est formé d'une lame de platine d'environ 5 centimètres de longueur sur 1 centimètre de largeur et dont le *cathode* consiste en un fil d'or de 1 millimètre de diamètre et renflé en massue à une de ses extrémités (fig. 94). On place les électrodes dans la dissolution de manière qu'ils soient le plus possible éloignés l'un de l'autre et on laisse passer le courant pendant environ 12 à 18 heures. S'il y a du mercure, il se sépare sur le fil d'or, et ce dernier, retiré du liquide, se trouve recouvert d'un enduit gris blanchâtre, qui devient brillant comme de l'argent lorsqu'on le frotte doucement avec un morceau de papier à filtrer.

Fig. 94.

Pour procéder à l'essai de l'enduit, on introduit le fil d'or dans un tube de verre desséché avec soin et étiré en pointe à une extrémité, et l'on ferme à la lampe l'autre extrémité du tube.

Si maintenant on chauffe le tube dans le point où se trouve le fil d'or, le mercure se dépose dans la partie froide du tube sous forme d'un sublimé gris blanchâtre, tandis que le fil d'or reprend sa couleur jaune (fig. 95). En chauffant, on chasse maintenant le sublimé dans la partie rétrécie du tube, on détache à la lampe l'autre partie avec le fil d'or, de ma-

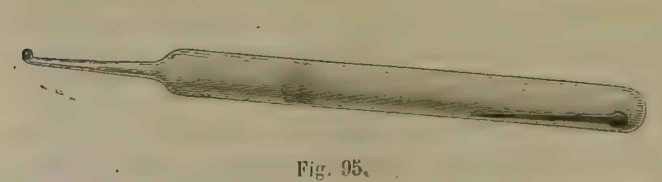


Fig. 95.

nière qu'il ne reste plus qu'une petite portion du reste du tube sous forme d'un renflement ovalaire (fig. 96), on ouvre ce dernier en cassant l'extrémité étirée en pointe, on y introduit un petit fragment d'*iode* et on referme le tube. Si maintenant on chauffe la portion où se trouve l'iode, ce dernier se volatilise et se rend dans la partie capillaire avec l'enduit de mercure, qui se transforme en dépôts *jaunes* ou *rouges* consistant en une *combinaison de proto-iodure et de biiodure de mercure* ou en *biiodure de mercure* pur. Les anneaux jaunes se forment si la quantité de l'iode ajouté est trop faible pour donner naissance à du biiodure de mercure. Si dans ce cas on introduit un autre cristal d'iode dans le tube, les anneaux jaunes se changent facilement en anneaux rouges. Cette méthode est aussi élégante que sensible ; mais elle est incertaine, lorsque l'urine contient en même temps de l'iodure de potassium. Dans ce cas, l'urine doit être préalablement débarrassée de son iode, et c'est ce que l'on fait en y ajoutant de l'acide sulfurique mélangé avec un peu d'acide azoteux et l'évaporant au bain-marie, jusqu'à ce que l'iode soit complétement expulsé.

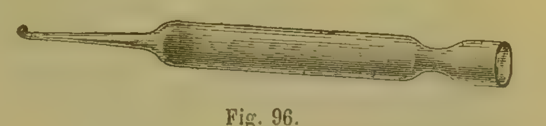


Fig. 96.

[On peut aussi se servir, pour la recherche du mercure dans l'urine, du procédé suivant, indiqué par *Mayençon* et *Bergeret*.

On plonge dans l'urine un clou en fer suspendu à un fil de platine, on acidule avec quelques gouttes d'acide sulfurique et on laisse fonctionner une demi-heure; le mercure, s'il y en a, se porte sur le platine. On retire le couple fer et platine du liquide, on le lave à l'eau pure, on le sèche légèrement à l'air et on le plonge dans une atmosphère de chlore. Après avoir retiré le couple de l'atmosphère de chlore et l'avoir agité dans l'air pour le débarrasser du chlore, on passe le fil de platine sur une feuille de papier à cigarette légèrement imbibée d'une solution aqueuse d'iodure de potassium au centième. S'il y a du mercure, il se produit une raie rouge brique de biiodure de mercure. Ce procédé décèle un 150000e d'un composé soluble de mercure.]

4. — *Recherche du plomb et du cuivre dans l'urine.*

On évapore à sec au bain de sable une quantité d'urine assez considérable (l'urine de deux ou trois jours), on carbonise le résidu à une température aussi basse que possible et on brûle le charbon dans un creuset de porcelaine en l'humectant de temps en temps avec de l'acide azotique concentré et en prenant la précaution de ne pas trop chauffer ; après le refroidissement, on épuise la cendre avec de l'eau chaude acidulée avec quelques gouttes d'acide azotique et dans la solution filtrée on recherche le plomb et le cuivre. Si l'urine renfermait du *plomb*, la solution offre les réactions suivantes :

a. L'*hydrogène sulfuré* donne un précipité noir de *sulfure de plomb* ou au moins un trouble noirâtre.

b. L'*acide sulfurique étendu* produit un précipité blanc ou un trouble blanc de *sulfate de plomb*. Dans les solutions très-étendues, le précipité ne se dépose que lentement.

c. Dans les solutions pas trop étendues, le *chromate de potasse* donne naissance à un beau précipité jaune de *chromate de plomb* insoluble dans l'acide azotique.

Si l'urine contient du *cuivre*, la solution de la cendre est colorée en bleu ou en bleuâtre, si la quantité de ce métal n'est pas trop faible. La meilleure manière pour reconnaître une faible coloration consiste à placer sur un corps blanc le tube à essai contenant la solution et à regarder de haut en bas.

La solution présente les réactions suivantes :

a. Avec l'*hydrogène sulfuré* elle donne un précipité brun noir de *sulfure de cuivre* ou elle se colore en brun noir.

b. Si elle n'est pas trop étendue, l'*ammoniaque* y produit un précipité bleu-verdâtre, qui se dissout dans un excès de réactif en donnant un liquide coloré en beau bleu d'azur. Cette coloration se produit même lorsque les liqueurs sont très-étendues (au 100000e).

c. — Le *ferrocyanure de potassium* donne naissance à un précipité brun de *ferrocyanure de cuivre*, insoluble dans l'acide chlorhydrique. Si la solution est extrêmement étendue, ce réactif produit encore une coloration brun rougeâtre.

Pour la recherche de traces de plomb et de cuivre, on peut du reste se reporter aux §§ 41 et 42.

5. — *Recherche de l'arsenic et de l'antimoine dans l'urine.*

La méthode à suivre pour la détermination de l'arsenic et de l'antimoine dans l'urine est celle que l'on emploie dans les expertises chimico-légales pour la recherche des métaux lourds en général, et le procédé se trouve exactement décrit dans les ouvrages de *Fresenius* (*Traité d'analyse chimique qualitative*), d'*Otto* (*Instruction sur la recherche des poisons*), de *Dragendorff* (*Manuel de toxicologie*), de *Naquet* (*Précis de chimie légale*), etc. On oxyde la matière organique de l'urine, en la traitant au bain-marie par le chlorate de potasse et l'acide chlorhydrique, on évapore jusqu'à expulsion complète de tout le chlore libre, on filtre, on lave le résidu à l'eau sur le filtre, on évapore le liquide filtré au tiers de son volume primitif, et on y recherche directement l'arsenic et l'antimoine à l'aide de l'appareil de *Marsh*, ou bien on fait passer, pendant une couple d'heures, un faible courant d'hydrogène sulfuré à travers le liquide chauffé à 60 ou 70°, on rassemble le précipité sur un petit filtre, on le dissout, après lavage, dans un peu d'acide chlorhydrique, en ajoutant du chlorate de potasse, et on introduit la solution dans l'appareil de *Marsh*, après expulsion du chlore libre et filtration préalable. Relativement à la distinction des taches d'antimoine et des taches d'arsenic, nous renverrons aux ouvrages qui viennent d'être cités.

6. — *Recherche des carbonates alcalins fixes dans l'urine.*

Des carbonates alcalins fixes se rencontrent dans l'urine, après l'administration de ces corps comme médicaments et après l'ingestion d'eaux minérales alcalines et de sels alcalins à acides végétaux (tartrates, citrates, malates). L'urine offre alors, généralement, une réaction alcaline, quelquefois aussi elle est neutre. Dans les deux cas, elle fait effervescence avec les acides, et elle ne dégage pas de fumées blanches, en présence d'une baguette de verre humectée d'acide chlorhydrique. Si, lorsqu'elle est alcaline, la réaction est due à la présence de carbonates alcalins fixes, le brunissement et le bleuissement qu'elle produit sur le papier de curcuma et le papier de tournesol rouge ne disparaissent pas par dessiccation, tandis que le contraire a lieu, si l'alcalinité est occasionnée par du carbonate d'ammoniaque. Une urine rendue alcaline ou neutre par la présence de carbonates alcalins fixes ne dégage pas, ou seulement des traces d'ammoniaque, lorsqu'on la mélange à froid avec une lessive de soude, mais naturellement elle fait effervescence avec les acides.

7. — *Recherche de la quinine dans l'urine.*

1. Pour rechercher la quinine, dans l'urine, à la suite de l'usage de cette substance comme médicament, on mélange le liquide en question avec une solution d'*acide tannique*, qui sépare la quinine, sous forme d'un précipité léger, floconneux et blanc verdâtre de tannate de quinine. On rassemble le précipité sur un filtre, on le traite à une douce chaleur par un lait de chaux, et on l'abandonne à lui-même pendant 5 à 6 heures ; on porte de nouveau le précipité sur un filtre, on le lave avec de l'eau froide, on l'épuise par un mélange d'alcool et d'éther, on concentre la solution filtrée, et on ajoute de l'eau de *chlore* et de l'*ammoniaque*, et le liquide prend une couleur *vert émeraude* magnifique (*Viale*, *G. Kerner*).

[On peut encore procéder comme il suit (d'après *Vitali*) :

On ajoute à 8 ou 10 centimètres cubes de l'urine à examiner, 5 à 6 centimètres cubes d'éther, puis 8 à 10 gouttes d'ammoniaque, ou mieux une solution de soude caustique au sixième et on agite pendant quelque temps, puis on laisse reposer. Lorsque l'éther s'est séparé du reste du liquide, on l'enlève avec une pipette et on le verse dans une petite capsule avec une goutte d'acide chlorhydrique dilué pur ; on évapore ensuite à une chaleur très-douce. Après refroidissement, on verse dans la capsule une ou deux gouttes d'eau saturée de chlore, et on mélange avec un agitateur, pour dissoudre le résidu à peine visible ; on ajoute alors une goutte d'ammoniaque.

Si l'urine contient 5 centigrammes de quinine par litre, on verra une belle couleur *verte*, comme dans la méthode précédente. On peut aussi ajouter au résidu une goutte de prussiate jaune de potasse et une ou deux gouttes d'eau chlorée, puis une trace d'ammoniaque, et alors se produit une belle couleur *pourpre rougeâtre.*]

2. L'essai par la *fluorescence* est beaucoup plus sensible. Il est basé sur ce fait, que les dissolutions des sels de quinine, celles du sulfate notamment, offrent une *fluorescence* (bleu de ciel) très-intense, même lorsque les liqueurs sont très-étendues, tandis que, dans l'urine à réaction *acide*, on ne peut pas découvrir un autre corps fluorescent. On procède de la manière suivante :

L'urine à essayer est mélangée avec un peu d'*acide azotique*, puis on y ajoute une solution d'*azotate de protoxyde de mercure*, aussi concentrée que possible, tant qu'il se forme un précipité. Comme le précipité se dépose rapidement, il est facile d'éviter d'ajouter un grand excès de réactif. L'azotate de protoxyde de mercure précipite les pigments avec d'autres éléments de l'urine d'une manière si complète, que le liquide filtré est généralement tout à fait incolore et limpide. On filtre pour séparer le précipité, et, si l'urine renferme de la quinine, on obtient la fluorescence de la manière la plus nette, en versant le liquide filtré dans une grande éprouvette et le regardant de haut en bas, après avoir placé le vase sur une feuille de papier noir.

Pour observer la fluorescence même pendant la nuit et pour augmenter la sensibilité de la réaction, *Kerner* a construit un fluorescope, qui permet d'observer la fluorescence à l'aide de la lumière électrique dans des tubes de *Geissler*. (Voyez *Zeitschift für analytische Chemie*, t. X, p. 134.)

Je n'ai pas trouvé qu'il fût nécessaire ni convenable de précipiter par l'hydrogène sulfuré l'excès de mercure que peut contenir le liquide filtré, et de se servir, pour l'observation de la fluorescence de la liqueur débarrassée par filtration, du précipité de sulfure de mercure, parce que, en procédant ainsi, le soufre, suspendu dans le liquide, nuit à la netteté de l'observation, bien que souvent il ne s'en sépare que des traces.

Pour la recherche de la *strychnine* et des autres alcaloïdes, il faut suivre le procédé de *Stas*, dont on se sert dans les expertises chimico-légales. (Voy. à ce sujet les ouvrages de *Fresenius*, d'*Otto*, etc.)

§ 146.

ANALYSE RAPIDE DE L'URINE AU LIT DU MALADE.

On constate les caractères physiques : la couleur, le degré de limpidité, l'odeur, la réaction ; et, s'il y a un sédiment, on l'examine au microscope, et dans ce cas, on filtre l'urine.

1. Dans une portion de l'urine, on recherche l'*albumine*.

2. Dans un deuxième échantillon, on recherche le *sucre* à l'aide du sulfate de cuivre et de la potasse.

3. Dans un troisième, les *acides biliaires*, avec de l'acide azotique nitreux.

4. Si la réaction est alcaline, on recherche, dans un quatrième échantillon, le *carbonate d'ammoniaque* et les *carbonates alcalins fixes*.

5. Après avoir acidifié un cinquième échantillon avec l'acide azotique, on y recherche les *combinaisons du chlore*.

C'est à peine s'il est besoin de faire remarquer qu'une analyse aussi superficielle, qui peut être exécutée au lit du malade lui-même, ne peut avoir d'autre avantage que celui de fournir des indications pour une recherche plus étendue, et de permettre de constater, dans le cours d'une maladie, l'apparition ou la disparition de certains éléments anormaux, ainsi que la disparition de certains éléments normaux.

Vouloir, comme on l'a proposé, tirer du volume des précipités produits une conclusion sur l'augmentation ou la diminution de certains éléments de l'urine, cela semble tout à fait incertain, et il peut en résulter de grossières erreurs.

§ 147.

ANALYSE QUANTITATIVE DE L'URINE. DOSAGE DE SES ÉLÉMENTS LES PLUS IMPORTANTS.

L'analyse quantitative de l'urine, telle qu'on a coutume de l'exécuter pour les recherches physiologiques et pathologiques, consiste à déterminer le poids des éléments les plus importants ou de chaque élément en particulier.

Les méthodes reposent soit sur l'analyse par les pesées, soit sur le principe de l'analyse volumétrique. Les dernières, quand elles donnent des résultats exacts, méritent sans contredit la préférence sur les premières, parce qu'elles exigent beaucoup moins de temps pour leur mise en pratique, et qu'en outre les personnes les moins exercées peuvent se familiariser promptement avec leur usage, circonstances qui sont d'une grande importance pour le but qu'on se propose en analysant une urine, qu'il s'agisse d'une recherche pathologique ou d'une recherche physiologique.

L'expérience montre que la composition de l'urine, émise aux différentes heures du jour et de la nuit, est extrêmement variable, parce que l'alimentation, et surtout la quantité et la qualité des boissons ingérées exercent sur cette composition une influence considérable.

Par conséquent, si l'on veut, par l'analyse de l'urine, recueillir des indications sur l'énergie de la métamorphose de la matière en un temps donné, il faut employer dans ce but la totalité de l'urine émise en 24 heures ou en un temps déterminé, et ramener par le calcul le poids des éléments dosés à la quantité d'urine sécrétée en 24 heures ou en un temps déterminé.

Dans un vase de verre suffisamment grand et bien propre, on mesure exactement l'urine émise en 24 heures ou en un temps déterminé. Lorsqu'il s'agit de mesurer l'urine émise en moins de 24 heures, des éprouvettes graduées d'une capacité de 1000 c. c. sont généralement suffisantes. Mais lorsqu'on veut déterminer le volume de l'urine de 24 heures, on doit employer des vases ne contenant pas moins de 2 litres, que l'on peut graduer soi-même. Si des sédiments se sont déposés dans l'urine, il faut les séparer par le filtre, et dans ce cas on emploie le liquide filtré pour effectuer le dosage des différents éléments.

§ 148.

DÉTERMINATION DU POIDS SPÉCIFIQUE.

La détermination du poids spécifique de l'urine au moyen de l'*uromètre* décrit dans le § 10 (page 33), et représenté par la figure 97, est tout à fait suffisante pour les recherches médicales.

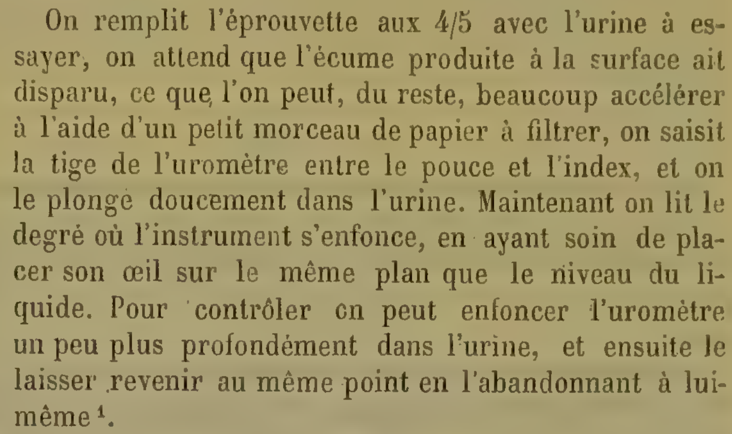


Fig. 97.

On remplit l'éprouvette aux 4/5 avec l'urine à essayer, on attend que l'écume produite à la surface ait disparu, ce que l'on peut, du reste, beaucoup accélérer à l'aide d'un petit morceau de papier à filtrer, on saisit la tige de l'uromètre entre le pouce et l'index, et on le plonge doucement dans l'urine. Maintenant on lit le degré où l'instrument s'enfonce, en ayant soin de placer son œil sur le même plan que le niveau du liquide. Pour contrôler on peut enfoncer l'uromètre un peu plus profondément dans l'urine, et ensuite le laisser revenir au même point en l'abandonnant à lui-même [1].

Relativement à la déterminaison du poids spécifique à l'aide de la *balance* et du *pycnomètre*, nous reverrons au § 10, p. 33.

[1] [Si l'urine examinée n'a pas la température de + 15, pour laquelle l'uromètre est ordinairement construit, il est nécessaire de corriger le degré lu sur l'instrument en se servant des tables suivantes établies par *Bouchardat* pour les *urines ne contenant pas de sucre*.

RETRANCHER DU DEGRÉ OBTENU

TEMPÉRATURE.		TEMPÉRATURE.	
0. . . .	0.9	8. . . .	0.7
1. . . .	0.9	9. . . .	0.6
2. . . .	0.9	10. . . .	0.5
3. . . .	0.9	11. . . .	0.4
4. . . .	0.9	12. . . .	0.3
5. . . .	0.9	13. . . .	0.2
6. . . .	0.8	14. . . .	0.1
7. . . .	0.8	15. . . .	0.0

AJOUTER AU DEGRÉ OBTENU

TEMPÉRATURE.		TEMPÉRATURE.	
15. . . .	0.0	26. . . .	2.0
16. . . .	0.1	27. . . .	2.3
17. . . .	0.2	28. . . .	2.5
18. . . .	0.3	29. . . .	2.7
19. . . .	0.5	30. . . .	3.0
20. . . .	0.7	31. . . .	3.3
21. . . .	0.9	32. . . .	3.6
22. . . .	1.1	33. . . .	3.9
23. . . .	1.3	34. . . .	4.2
24. . . .	1.5	35. . . .	4.6
25. . . .	1.7		

Lorsqu'on a affaire à une urine *sucrée*, les corrections sont effectuées d'après les tables données plus loin (§ 161. *d*, Dosage approximatif du sucre dans l'urine)].

A. — *Dosage des éléments normaux de l'urine.*

§ 149.

DOSAGE DE L'URÉE.

a. Dosage de l'urée sous forme de chlorure double de platine et d'ammonium (Méthode de Heintz et Ragsky).

Le principe de la méthode est le suivant : l'urée chauffée avec de l'acide sulfurique concentré se dédouble en *acide carbonique* et *ammoniaque* en absorbant 2 équivalents d'eau (voyez § 105) ; l'acide carbonique se dégage, et l'ammoniaque se combine avec l'acide sulfurique en donnant naissance à du sulfate d'ammoniaque, duquel on sépare l'ammoniaque sous forme de *chlorure double de platine et d'ammoninm*, et, en déterminant le poids de ce dernier (ou du platine métallique que l'on obtient en le calcinant), on peut trouver la quantité de l'ammoniaque, et, par suite, celle de l'urée décomposée.

On remplit d'urine un verre d'une capacité d'environ 25 c. c. on enduit son bord avec du suif, afin d'empêcher le liquide de couler le long des parois, et on en détermine le poids, on verse ensuite 6 à 8 gram. de l'urine dans un gobelet de verre, on pèse de nouveau le premier vase, on en verse le contenu dans un deuxième gobelet de verre, et on pèse de nouveau. De cette façon, on connaît exactement le poids des deux quantités d'urine. Afin de séparer l'acide urique, on mélange la plus petite portion avec un peu d'acide chlorhydrique, on l'abandonne au repos pendant 36 heures, on filtre dans un petit ballon de verre, on mélange avec environ 1/2 volume d'acide sulfurique, et l'on évapore sur une lampe à alcool, jusqu'à ce que l'action de l'acide sulfurique sur l'urée ait commencé à se faire sentir, ce que l'on reconnaît à l'effervescence produite par un dégagement de petites bulles d'acide carbonique. Lorsque l'effervescence a cessé, et que, par conséquent, la décomposition de l'urée est achevée, on étend la masse noire avec de l'eau, on filtre, et on lave le filtre avec la quantité d'eau nécessaire. On obtient ainsi un liquide limpide et jaunâtre que, dans une petite capsule de porcelaine, on évapore au bain-marie, jusqu'à ce que presque toute l'eau soit volatilisée. On ajoute ensuite environ 20 gouttes d'acide chlorhydrique, une quantité suffisante de chlorure de platine et un mélange de 1 partie d'éther et de 4 parties d'alcool, et on mêle bien le tout. Si, après que le précipité s'est déposé, le liquide est incolore, ou seulement légèrement jaune, il n'y a pas assez de chlorure de platine, et il faut en ajouter encore, jusqu'à ce que le liquide ait une coloration bien marquée. Au bout de 8 ou 10 heures, on rassemble le précipité sur un filtre desséché à 110° et pesé, on le lave bien avec de l'alcool éthéré, on le dessèche complétement au bain-marie à 110°, et on le pèse. Mais il vaut mieux calciner le précipité avec le filtre dans un creuset de porcelaine et le transformer ainsi en platine métallique. Le contenu du creuset est épuisé à plusieurs reprises, avec

de l'acide chlorhydrique bouillant étendu, jusqu'à ce que le liquide filtré, évaporé, ne laisse plus de résidu, puis brûler le filtre, dont la richesse en cendre doit être connue, avec le résidu, qui est maintenant du platine pur, et peser. Après avoir retranché le poids de la cendre du filtre, on obtient de cette façon la quantité du platine, qui correspond à la quantité de la potasse, de l'ammoniaque et de l'urée contenues dans l'urine.

La deuxième portion de l'urine, la plus grande, est mélangée immédiatement avec du chlorure de platine et quatre volumes d'alcool absolu et d'éther, le précipité produit est séparé par le filtre après 24 ou 36 heures, desséché, calciné, et, comme précédemment, épuisé par l'acide chlorhydrique étendu, et pesé. Le poids du platine correspond à la richesse en potasse et en ammoniaque. La différence entre les quantités de platine trouvées dans les deux expériences donne la quantité de platine qui correspond à la proportion de l'urée contenue dans l'urine (dans 1000 parties de ce liquide, si par le calcul on ramène à cette quantité les résultats obtenus), et comme pour 1 équivalent d'urée = 60 parties en poids, on obtient 2 équivalents de platine = 198 parties en poids, 100 parties de platine correspondent à 30,30 parties d'urée pure; 1 partie de chlorure de platine et d'ammonium correspond à 0,1365 d'urée.

Exemple du calcul:

Poids du verre avec l'urine : 80gr.044.

Après avoir versé une partie de l'urine dans un autre vase, le premier vase pesait avec l'urine qui y restait encore : 67gr,139.

En retranchant de.	80.044
	67.139
Il reste. . . .	12.905 pour la première portion d'urine.

L'urine qui restait encore fut versée dans un deuxième vase et le vase vide fut pesé, il pesait 45gr,325.

Poids du reste de l'urine avec le verre.	67.139
Moins le poids du verre.	45.325
Il reste..	21.814 pour le poids de la deuxième portion d'urine.

Les 21gr,814 d'urine furent mélangés avec du chlorure de platine, de l'alcool et de l'éther, etc.

Le creuset de porcelaine avec le platine et la cendre du filtre pesait :

18gr,4915

Creuset.	18.3560	18.4915 platine, creuset et cendre
Cendre du filtre. . .	0.0015	moins 18.3575 creuset et cendre.
Ensemble. . . .	18.3575	0.1340 platine.

21gr,814 d'urine ont donné par conséquent 0gr,134 de platine correspondant à la potasse et à l'ammoniaque, ce qui fait pour 1000 parties d'urine 6gr,14, car

$$21.814 : 0.134 = 1000 : x$$
$$x = 6.14.$$

12gr,905 d'urine furent évaporés, après séparation de l'acide urique par l'acide sulfurique.

Le creuset avec le platine et la cendre du filtre pesait :

		18gr,951	
Creuset.	18.556	18.951	
Cendre du filtre.	0.003	moins 18.359	
Ensemble.	18.359	0.592	de platine, correspondant à l'urée, à la potasse et à l'ammoniaque.

12gr,905 d'urine ayant donné 0gr,592 de platine, 1000 grammes en donneront 45gr,88, car

$$12.995 : 9.592 = 1000 : x$$
$$x = 45.88.$$

En retranchant du platine correspondant à l'urée, à la potasse et à l'ammoniaque..	45.88	
le platine correspondant à la potasse et à l'ammoniaque..	6.14	
Il reste..	39.74	pour le platine de l'urée.

Comme 100 parties de platine correspondent à 30,30 d'urée, 39,74 de platine correspondront 12,04 parties d'urée dans 1000 parties d'urine, car

$$100 : 30.30 = 39.74 : x;\ x = 12.04.$$

b. — Dosage de l'urée sous forme de carbonate de baryte (Méthode de Bunsen).

La méthode suivante, qui est très-exacte, est basée sur la propriété que possède l'urée en solution aqueuse de se transformer en carbonate d'ammoniaque lorsqu'on la chauffe au-dessus de 100°. L'acide carbonique dégagé est transformé en carbonate de baryte et du poids du carbonate de baryte on déduit par le calcul celui de l'acide carbonique et par suite celui de l'urée. L'acide sulfurique, l'acide benzoïque, le sucre de diabète, l'albumine et les matières extractives n'exercent aucune influence fâcheuse sur l'exactitude de la méthode.

Pratique de l'analyse. — Dans un ballon on pèse environ 30 à 40 grammes d'urine, on y ajoute 8 à 10 grammes d'une solution de chlorure de baryum aussi concentrée que possible et contenant un peu d'ammoniaque; on bouche le ballon, on agite lorsque le précipité produit s'est déposé, on filtre à travers un filtre pesé et mouillé ; au moyen d'un entonnoir de verre muni d'un long bec étiré en pointe, on fait couler 25 à 30 grammes du liquide filtré dans un tube de verre épais, étiré en pointe inférieurement et pesé; ce tube contient environ 3 grammes de chlorure de baryum solide chimiquement pur, et au-dessus du niveau du liquide, ses parois doivent être préservées avec soin de toute humidité. On pèse alors le tube de nouveau et on connaît ainsi le poids du liquide employé pour l'expérience; à 3 ou 4 centimètres au-dessus de la surface du liquide on ferme ensuite le tube à la lampe et on le chauffe au bain d'huile pendant 3 ou 4 heures à 220 ou 240°.

Après le refroidissement, on coupe le tube, on porte sur un filtre le dépôt cristallin de carbonate de baryte, on le lave avec de l'eau ne contenant pas d'acide carbonique et on en détermine le poids. Le précipité barytique rassemblé sur un filtre pesé, qui s'est produit lors du mélange de l'urine avec une solution de chlorure de baryum ammoniacale, est également complètement lavé avec de l'eau ne contenant pas d'air, desséché à 100° et pesé. Si l'on désigne par A la quantité totale de l'urine employée, par B, le poids de la solution de chlorure de baryum employée et par b le précipité formé, le poids total du liquide, dont on a employé environ 25 à 30 grammes pour l'expérience, s'élève à $A + B - b$, c'est-à-dire qu'il est égal au poids de l'urine plus celui de la solution de chlorure de baryum, moins le poids du précipité. Le poids du carbonate de baryte, qu'a donné la quantité totale de l'urine (x), est par conséquent trouvé au moyen de l'équation suivante, dans lequel C indique le poids du liquide employé pour l'expérience (urine mélangée), c le carbonate de baryte obtenu :

$$C : c = (A + B - b) : x.$$

1 partie de carbonate de baryte correspond à 0,4041 d'urée.

Exemple du calcul :

Urine avec le ballon.	$64^{gr}.23$	
Ballon.	$34\ .23$	
	$30^{gr}.00$	
Urine avec le ballon et la solution de chlorure de baryum. . .	$74^{gr}.23$	
Moins.	$64\ .23$	
	$10^{gr}.00$	solution de chlorure de baryum.
Filtre avec précipité barytique..	$1^{gr}.334$	
Filtre desséché.	$0\ .634$	
	$0^{gr}.700$	précipité barytique.
Tube de verre avec chlorure de baryum solide.	$26^{gr}.00$	
Tube de verre avec chlorure de baryum et urine mélangée. .	$46\ .00$	
Urine mélangée.	$20^{gr}.00$	
Filtre avec carbonate de baryte	$0^{gr}.9001$	
Filtre.	$0\ .3021$	
	$0^{gr}.5980$	carbonate de baryte.

Si 20 grammes d'urine mélangée donnent $0^{gr},598$ de carbonate de baryte, combien donneront $39^{gr},3$, c'est-à-dire $30 + 10 - 0,7$ d'urine mélangée, ou ce qui est la même chose, 30 grammes d'urine non mélangée?

$$20 : 0.598 = (30 + 10 - 0.7) : x = 1^{gr},175$$ de carbonate de baryte, quantité fournie par 30 grammes d'urine.

1000 grammes d'urine donnent par conséquent

$$30 : 1.175 = 1000 : x = 39.16$$ de carbonate de baryte

et comme 1 partie de carbonate de baryte correspond à 0,4041 d'urée, 1000 grammes d'urine renferment 15gr,824 d'urée, car

$$1 : 04041 = 39.16 : x = 15,824.$$

c. — *Dosage de l'urée au moyen de l'azotite de mercure (réactif de Millon).*

[L'urée peut être dosée au moyen de l'azotite de mercure par plusieurs procédés qui reposent tous sur la propriété que possède l'urée de se décomposer, en présence de l'acide azoteux, en acide carbonique, en azote et en eau (voy. § 105, 3).

1. *Procédé de Millon.* — On commence par préparer de l'*azotite de mercure*, en dissolvant à une douce chaleur 125 grammes de mercure dans 168 grammes d'acide azotique d'une densité égale à 1,42, et on étend la dissolution de deux fois son volume d'eau. On introduit ensuite 20 c. c. d'urine et 45 c. c. de la solution mercurielle dans un ballon de 200 c. c., dont le col est muni d'un bouchon percé de deux trous; l'un de ces trous est traversé par un tube fermé à la lampe, dans l'autre s'adapte un tube en U rempli de ponce sulfurique et communiquant avec un appareil à boules de Liebig contenant une solution de potasse. La réaction commence à froid, mais il est nécessaire de faire bouillir le liquide pour achever la décomposition. Après avoir brisé la pointe du tube fermé, on aspire par l'autre tube pour entraîner tout l'acide carbonique dans l'appareil à boules. L'augmentation de poids de ce dernier donne le poids de l'acide carbonique, qu'il suffit de multiplier par 1,3636 pour obtenir celui de l'urée.

2. *Procédé de Gréhant.* — *Gréhant* se sert de la *machine pneumatique à mercure* pour recueillir les gaz provenant de l'action de l'acide azoteux sur l'urée. Avant de décrire le procédé, indiquons en quelques mots les dispositions et le mode de fonctionnement de cet appareil.

La *machine pneumatique ou pompe à mercure* (fig. 98 et 99), telle que la construit *Alvergniat*, se compose de deux réservoirs A et B, communiquant entre eux par un tube barométrique T et un tube de caoutchouc C; le réservoir A peut être élevé et abaissé alternativement, au moyen d'un long ruban de fil qui, fixé au réservoir A, passe sur une poulie *a* et de là vient s'enrouler sur une seconde poulie *b*, qu'on fait tourner à l'aide d'une manivelle. Au-dessus du réservoir B est un robinet à trois voies *n*, duquel part un tube qui sert à l'aspiration ; un tube avec robinet simple *m* établit la communication avec une cuvette à mercure *v* et avec l'atmosphère.

Voici maintenant comme on fait fonctionner l'appareil :

Le réservoir A étant en haut de sa course (fig. 98), le robinet *m* ouvert et le robinet *n* tourné comme on le voit en Z, le tuyau de caoutchouc, le tube T, le réservoir B et le tube qui le surmonte sont remplis de mercure jusqu'en *v*, comme cela est indiqué dans la figure 98 ; fermant alors le robinet *m* (fig. Y), et abaissant le réservoir A (fig. 99), le mercure descend dans le réservoir B et dans le tube T, jusqu'à ce que la différence de niveau des deux côtés soit égale à la hauteur barométrique, et le vide est fait dans le récipient B. Une fois le vide obtenu, on tourne le robinet *n*, comme le montre la figure X, le gaz du récipient dans lequel on veut faire le vide arrive par le tube *d* (après s'être desséché dans le réservoir *o* contenant de l'acide sulfurique) dans la chambre barométrique B et le niveau s'abaisse de nouveau

dans le tube T. En ramenant le robinet à la position première (fig. Z) et remontant le réservoir A, l'excès de pression du mercure qui est dans le tube de caoutchouc chasse par les robinets *n* et *m* le gaz qui avait pénétré dans la chambre B. On continue ainsi, jusqu'à ce que le mercure du manomètre *p* soit sensiblement de niveau dans les deux branches.

Lorsque l'appareil doit être employé pour le dosage de l'urée, ou l'extraction des gaz du sang (voyez § 210, 5), la cuvette à mercure et le tube qui la fait communiquer

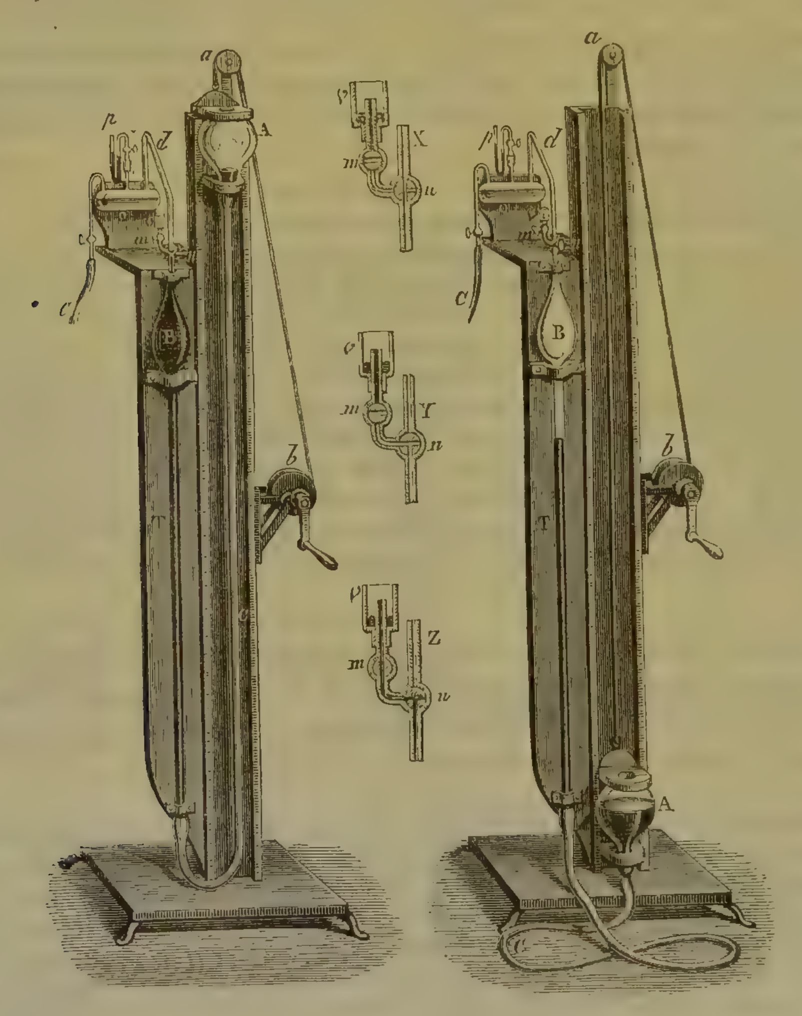


Fig. 98. Fig. 99.

avec le réservoir B, se trouvent directement au-dessus de ce dernier, comme le montre la figure 100, et le tube d'aspiration du gaz est adapté latéralement sur la partie qui porte le robinet à trois voies (R, fig. 100).

Gréhant décrit son procédé à peu près de la manière suivante :

L'appareil se compose, indépendamment de la pompe à mercure, d'un tube de verre fermé à un bout, large de 2 centimètres, long de 80 centimètres à 1 mètre. Après avoir rempli ce tube avec de l'eau distillée, on le fixe, à l'aide d'un caoutchouc épais, à la pompe à mercure par son extré-

mité ouverte, légèrement effilée (fig. 100 [1]). Le caoutchouc qui sert à l'assemblage, ainsi que le robinet R, doivent toujours être enveloppés d'un manchon plein d'eau, formant fermeture hydraulique. Le tube, rempli d'eau distillée, est maintenu incliné au-dessus de l'horizon à l'aide d'un support (première position); on fait manœuvrer la pompe, et, après deux ou trois mouvements, l'eau du tube a passé dans la chambre barométrique, d'où on la fait s'échapper par le tube *t*, en adaptant sur ce dernier un siphon de verre. Dès que le vide est à peu près obtenu, on fixe, au moyen d'un caoutchouc, sur le tube qui se trouve dans la cuvette à mercure C, un

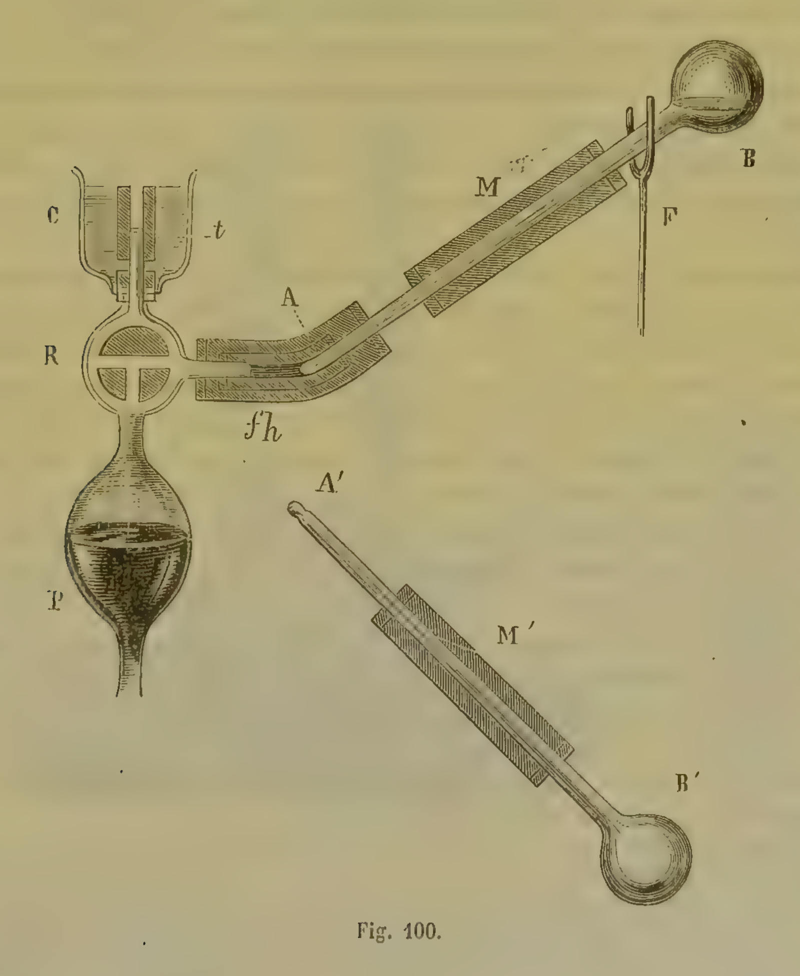


Fig. 100.

entonnoir de verre dans lequel on verse de l'urine qu'il s'agit d'analyser, un volume exactement mesuré. Par le robinet de la pompe, convenablement tourné, on fait pénétrer le liquide dans l'appareil, où il est poussé par la pression atmosphérique. On abaisse alors le tube pour le placer dans une position symétrique inclinée à 45° au-dessous de l'horizon (deuxième position, représentée par A'B' de la fig. 100, pour le ballon employé dans

[[1] Cette figure représente la partie supérieure d'une pompe à mercure à laquelle est adapté, à la place du simple tube dont il est question plus haut, le ballon AB, nécessaire pour l'extraction du gaz du sang (voyez § 240, 3).]

l'analyse des gaz du sang). Il est plongé dans l'eau chaude : deux ou trois mouvements de pompe servent à extraire les gaz simplement dissous dans l'urine, et à produire le vide absolu. L'appareil à réaction est replacé dans la première position, et la solution de *Millon* [1], versée par l'entonnoir, est introduite peu à peu à travers l'urine, par une manœuvre convenable du robinet de la pompe. Aussitôt des gaz se produisent, et, quand on a introduit une quantité suffisante de réactif, l'appareil est ramené dans sa seconde position, après quelques mouvements d'agitation du liquide et des gaz, et il est plongé de nouveau dans l'eau chaude. Les manœuvres de la pompe font passer les gaz, provenant de la décomposition de l'urée, directement dans une cloche graduée placée dans la cuvette à mercure C, ou, si le volume des gaz obtenu est assez considérable, on adapte au tube central de cette cuvette un tube de verre dont le calibre, à demi capillaire, a d'abord été rempli de mercure; ce tube sert à conduire les gaz vers une grande cloche graduée en centimètres cubes, retournée sur une cuve à mercure.

L'analyse des gaz ne présente aucune difficulté : l'acide carbonique est absorbé par la potasse ; on absorbe le bioxyde d'azote, qui se produit toujours dans la réaction, par une dissolution de sulfate de protoxyde de fer, et l'azote reste. Ce qu'il y a de plus commode pour se débarrasser du bioxyde d'azote, c'est de porter la cloche, contenant du mercure, dans une grande terrine remplie d'une solution saturée de sulfate de protoxyde de fer; on soulève la cloche, le mercure tombe, et est remplacé par la solution saline; après avoir fermé la cloche à l'aide d'un bon bouchon de caoutchouc, on agite vivement le mélange gazeux avec la solution du sel de fer, jusqu'à ce que le volume du gaz demeure invariable. Quand on a ainsi décomposé l'urée, les volumes d'azote et d'acide carbonique obtenus dans cet appareil sont rigoureusement égaux : 1 centigr. d'urée donne 3 c. c. 7 d'azote, et autant d'acide carbonique.

Si l'urine est alcaline, il est nécessaire de chasser d'abord l'acide carbonique en la mélangeant avec un peu d'acide azotique étendu.

Pour trouver à quelle proportion d'urée correspond le volume d'acide carbonique (ou d'azote), résultant de la décomposition de l'urée contenue dans la quantité d'urine essayée, il faut d'abord ramener ce volume aux conditions normales de pression, de température et de tension de la vapeur d'eau [2], et multiplier le volume de l'acide carbonique ainsi corrigé par 2,683, 1 c. c. de ce gaz représentant 2^{milligr},683 d'urée pure.

[[1] *Gréhant* prépare ce réactif au moment même de l'opération en versant dans un verre à expérience un globule de mercure et un excès d'acide azotique concentré : le métal se dissout aussitôt, des gaz se produisent et restent dissous dans le liquide acide en excès. Ce réactif est beaucoup plus énergique que celui de *Millon;* la décomposition de l'urée est très-rapide, mais il se produit une grande quantité de vapeurs nitreuses.]

[[2] D'après la formule :

$$V_0 = Vt \times \frac{H - f}{(1 + \alpha t)\,760}$$

(Voy. § 210,3)].

Le procédé de *Gréhant* donne d'excellents résultats, mais il a l'inconvénient d'exiger un appareil très-coûteux.

5. *Procédé de Boymond.* — *Boymond* dose l'urée par l'azotite de mercure en déterminant la perte de poids subie par l'appareil où se produit la réaction, et il opère d'une manière analogue au dosage de l'acide carbonique par les méthodes de *Fresenius* et *Will*, *Mohr*, etc.

Le réactif employé par *Boymond* est également le réactif de *Millon*, mais en solution plus concentrée ; il consiste en une sorte de mélange d'acide azoteux, d'azotite et d'azotate de mercure. Pour le préparer, on dissout 125 gram. de mercure dans 170 gram. d'acide azotique pur et concentré; on active

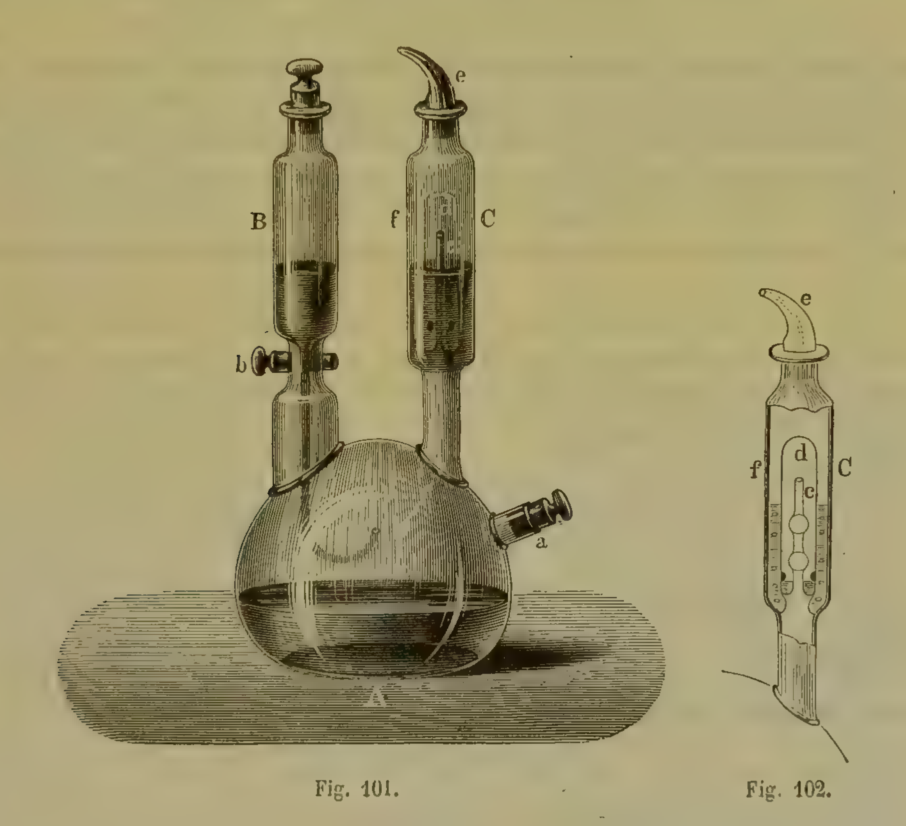


Fig. 101. Fig. 102.

la dissolution à l'aide d'une douce chaleur; on mesure le volume de solution mercurielle obtenue, et on y ajoute un égal volume d'eau distillée.

Pour opérer le dosage, on se sert de l'appareil représenté sur la figure 101 (appareil de *Geissler* pour le dosage de l'acide carbonique). Dans le vase A, et par la tubulure *a*, on introduit, avec une pipette, 10 c. c., par exemple, de l'urine à analyser. Dans la tubulure B, le robinet *b* étant fermé, on verse 10 à 12 c. c. de réactif mercuriel. Dans la tubulure C (dont la disposition intérieure est représentée en détail par la figure 102), on place un mélange intime d'acide sulfurique pur et concentré et de sulfate ferreux en poudre fine ; ce mélange, qui forme une sorte de bouillie claire, d'un blanc verdâtre, doit atteindre, dans les deux compartiments *d* et *f*, le

milieu du tube *c*. Ces liquides doivent être introduits de préférence avec des pipettes, afin d'éviter, autant que possible, de mouiller les parois de l'appareil. Ce dernier est essuyé avec soin avec du papier de soie, pour lui enlever toute trace d'humidité et de poussière. On le pèse ensuite sur une balance bien juste, et on note le poids obtenu. On fait ensuite écouler en A le réactif mercuriel, en ouvrant le robinet *b*, que l'on referme immédiatement; il se forme un précipité de sous-sel ou d'oxyde de mercure, et des bulles de gaz se dégagent aussitôt et passent dans toutes les parties de la tubulure C, où elles abandonnent les vapeurs d'eau et le bioxyde d'azote qu'elles ont entraînés. Lorsque le dégagement a cessé à froid, on place l'appareil sur un petit bain de sable, très-médiocrement chauffé, pour terminer la réaction sans porter le liquide à l'ébullition. Cela fait, on pratique une aspiration dans l'appareil avec la bouche ou mieux encore à l'aide d'un flacon aspirateur, de façon que les gaz produits soient balayés par un faible courant d'air, et passent bulle par bulle dans le système C. L'appareil, complétement refroidi, est essuyé et pesé de nouveau.

Soit P le poids de l'appareil avant la réaction, P′ le poids après : $P - P' = p$ indique la perte de poids résultant exclusivement de la décomposition de l'urée.

L'urée en se décomposant ainsi, produit, entre autres substances, des volumes égaux d'acide carbonique et d'azote, et il résulte des calculs de *Boymond* qu'à 100 grammes d'urée correspondent 120 grammes du mélange d'azote et d'acide carbonique.

D'après cela, on a :

$$120 : 100 = p : x; \quad x = \frac{p \times 100}{120} = \frac{p \times 5}{6}$$

x étant la quantité d'urée cherchée qui doit se trouver dans les 10 c. c. d'urine.

On peut aussi se servir du coefficient 0,8333, qui est un rapport très-rapproché entre l'urée et la quantité de gaz, alors

$$x = p \times 0.8333.$$

Exemple. Dosage effectué sur 10 c. c. d'urine :

Poids de l'appareil avant la réaction.	82gr.675
— — après la réaction.	82 .390
Perte de poids p due au dégagement de Az et CO^2.	0gr.285

La quantité x d'urée sera :

$$x = \frac{0.285 \times 100}{120} \text{ ou } x = \frac{0.285 \times 5}{6} \; 0^{gr}.23758$$

ou encore

$$x = 0.285 \times 0.8333 = 0^{gr}.23749$$

10 c. c. d'urine contiennent 0gr,23758 d'urée;
1000 c. c. — 23gr,758 —

L'urine humaine contient des gaz libres, en très-petite quantité, qui doivent se dégager dans le cours de l'opération, ce qui occasionne une légère cause d'erreur dans le dosage. Pour opérer avec une exactitude rigoureuse, on chauffe préalablement et légèrement l'urine avec un peu d'acide tartrique. Les urines diabétiques, albumineuses, bilieuses, laiteuses, chyleuses, purulentes, n'exigent aucun traitement préalable, à part la filtration. L'urine contenant du carbonate d'ammoniaque, doit être précipitée par l'eau de baryte et chauffée au bain-marie, jusqu'à expulsion de l'ammoniaque. Les substances autres que l'urée : acide urique, créatinine, etc., qui se trouvent dans l'urine n'étant pas décomposées par le réactif de *Millon*, ne peuvent exercer aucune influence sur les résultats du dosage.

Le dosage de l'urée par le procédé de *Boymond* est simple et en même temps assez exact ; son exécution demande tout au plus trois quarts d'heure, et la plus grande partie de l'opération se fait sans qu'il soit nécessaire de la surveiller.

4. *Procédé de Bouchard.* — *Bouchard*, en employant à froid le réactif de *Millon*, rend plus pratique, mais sans nuire à son exactitude, le dosage de l'urée au moyen de l'azotite de mercure.

Dans un tube gradué fermé par un bout et maintenu verticalement on verse 4 à 5 c. c. du réactif de *Millon ;* on ajoute ensuite une colonne de chloroforme s'élevant à 6 ou 8 centimètres de l'extrémité ouverte du tube. Le chloroforme ne se mêle pas à la solution mercurielle, et en vertu de son poids spécifique moindre, il forme au-dessus une couche parfaitement limitée. On fait tomber sur le chloroforme 2 c. c. d'urine et on achève de remplir le tube avec de l'eau. L'urine et l'eau, plus légères encore que le chloroforme, restent au-dessus de ce dernier, sans s'y mêler. Le chloroforme sert donc de diaphragme pour empêcher le réactif de *Millon* et l'urine de se mélanger tout d'abord. Avec le doigt recouvert d'un doigtier en caoutchouc, on ferme ensuite l'extrémité ouverte du tube, on renverse celui-ci et on agite de manière à mettre en contact l'urine et la solution de mercure. Il se manifeste une réaction très-vive, le chloroforme tombe à la partie inférieure du tube et s'échappe en partie par la pression des gaz. Quand il ne se dégage plus de bulles gazeuses, on plonge l'extrémité ouverte du tube dans une cuvette pleine d'eau, et on agite pour remplacer par de l'eau le contenu du tube. Le gaz est un mélange d'azote et d'acide carbonique. Ce dernier est déjà en partie dissous ; pour achever de l'absorber, on introduit un fragment de potasse dans le tube, on ferme ce dernier avec un bouchon et on agite. Quand tout l'acide carbonique est absorbé, c'est-à-dire quand le volume du gaz ne varie plus, on enlève le bouchon, on agite le tube pour remplacer la solution de potasse par de l'eau pure, et on lit le volume de l'azote avec les précautions ordinaires.

Afin d'éviter les calculs et de n'exiger qu'une simple lecture, *Bouchard* gradue le tube de façon à ce que pour chaque volume de gaz trouvé on ait immédiatement la quantité correspondante d'urée. Admettant que l'urine ne renferme pas plus de 40 grammes d'urée, il opère toujours sur 2 c. c. d'urine, afin d'agir au maximum sur 80 milligrammes d'urée. Comme 1 milligramme d'urée dégage 0,3727 c. c. d'azote, les 80 milligrammes en dégagent 29,8 c. c. On mesure donc sur le tube un espace de 29,8 c. c ou, pour éviter les corrections, en supposant la température moyenne de 17°, 31,5 c. c. On marque 40 à ce point. On divise en 40 parties égales

et subdivise chaque partie en cinq. Il en résulte qu'en employant 2 c. c. d'urine, si le gaz arrive au point marqué 40, on peut affirmer que l'urine contient 40 grammes d'urée par litre; si le volume du gaz s'arrête à 16,4, il y en a de même $16^{gr},14$ par litre.]

d. — Dosage de l'urée : α par l'hypochlorite de soude, et β par l'hypobromite de soude.

[Une solution d'urée est décomposée *à chaud* par une solution d'*hypochlorite de soude* en eau, acide carbonique et azote; l'*hypobromite de soude* donne lieu *à froid* à une réaction semblable.

α. Dosage au moyen de l'hypochlorite de soude, procédé de Leconte. — Dans un petit ballon d'une capacité de 150 c. c. et muni d'un tube abducteur, s'engageant sous une éprouvette graduée, on chauffe 10 c. c. d'urine avec une dissolution d'hypochlorite de soude, qui remplit tout l'appareil, ballon et tube de dégagement. On chauffe doucement, puis on fait bouillir pendant quelque temps. Il se forme du chlorure de sodium, de l'eau et de l'acide carbonique qui reste combiné à la soude, et il se dégage de l'azote parfaitement pur. Le gaz recueilli ne doit pas diminuer de volume, quand on l'agite avec une solution de potasse caustique, ce qui prouve qu'il ne contient pas d'acide carbonique. Il faut avoir soin de faire au volume de gaz trouvé toutes les corrections de pression, de tension de vapeur d'eau et de température nécessaires[1], et compter 34 c. c. d'azote sous pression de 76 centimètres et température 0° pour 1 décigramme d'urée.

Un décigramme d'urée devrait fournir 37 c. c. d'azote, on n'en obtient jamais que 34. Pour se débarrasser de la majeure partie des matières albuminoïdes, de la créatine et des diverses substances azotées de l'urine, qui donnent aussi de l'azote quand on les soumet à l'action de l'hypochlorite de soude, on précipite 20 grammes d'urine par l'acétate basique de plomb, on fait bouillir et on filtre, puis on ajoute 5 grammes de carbonate de soude cristallisé afin de précipiter le plomb en excès, on filtre, on lave et on porte le volume du liquide à 50 c. c., dont la moitié représente 10 c. c. d'urine.

β. — Dosage au moyen de l'hypobromite de soude.

C'est *Knop* qui le premier a fait usage de l'hypobromite de soude, pour le dosage de l'urée; la méthode a été ensuite modifiée et perfectionnée par *Huefner*, puis par *Yvon*, par *Regnard* et par *Esbach*.

1. *Procédé de Huefner.* — L'appareil employé par *Huefner* pour faire réagir l'hypobromite alcalin sur l'urine consiste en un tube de verre vertical, muni d'un robinet au quart de sa hauteur, de façon à diviser le tube en deux parties inégales. Le tube étant fermé à l'extrémité inférieure de la courte portion, celle-ci forme une capacité parfaitement close quand le robinet est fermé. Par l'ouverture de la longue portion, on fixe à l'aide d'un bouchon en caoutchouc, une petite cuvette en verre portant en dessous une ouverture dans laquelle s'adapte le tube inférieur.

Voici maintenant comment on procède au dosage. A l'aide d'un entonnoir allongé, on remplit d'urine la capacité inférieure du tube ; on ferme le robinet, puis on verse

[[1] En appliquant la formule :

$$V_0 = Vt \times \frac{H - f}{(1 + \alpha t)\, 760}.$$

(Voyez § 210,5).]

de l'eau et l'hypobromite dans la longue portion, de l'eau salée dans la cuvette et dans une éprouvette graduée, que l'on fixe sur l'extrémité du tube qui pénètre dans la cuve. Cela fait, on ouvre le robinet : le mélange d'hypobromite et d'urine se fait peu à peu par suite de la différence de densité des liquides. Le gaz se dégage et se rend dans l'éprouvette graduée. Au bout de quelque temps, on n'a plus qu'à mesurer le volume de l'azote, qui sert à calculer le poids de l'urée. — La créatinine et les urates étant aussi décomposés avec dégagement d'azote par l'hypobromite de soude, il faut, lorsqu'il s'agit d'une recherche exacte, commencer par les précipiter, en procédant comme il est dit plus loin (*procédé Yvon*).

2. *Procédé d'Yvon.* — L'appareil ou l'*uréomètre* d'*Yvon* se compose d'un tube de verre de 40 centimètres environ de longueur et d'un diamètre intérieur de 6 à 8 millimètres ; ce tube est muni vers son quart supérieur d'un robinet, également en verre, et divisé de chaque côté, à partir de ce robinet, en centimètres cubes et dixièmes de centimètres cubes.

Dans une éprouvette remplie de mercure, on plonge la longue partie de l'instrument, de manière à l'emplir jusqu'au robinet sans laisser d'air. Après avoir fermé le robinet, on soulève le tube et on le maintient au moyen d'un support. On verse dans la petite branche 10 c. c. d'une solution composée de 1 c. c. d'urine et de quelques centimètres cubes d'eau que l'on mesure dans la partie supérieure du tube ; puis, ouvrant le robinet, on fait pénétrer le liquide dans la longue partie du tube. On lave ensuite le tube mesureur avec de la lessive de soude étendue, et on réunit ce liquide au premier. On fait enfin pénétrer 5 à 10 c. c. d'hypobromite de soude, préparé en mélangeant :

Lessive de soude.	30	grammes.
Brome.	5	—
Eau distillée.	125	—

La décomposition de l'urée commence aussitôt avec une grande énergie. Lorsque tout dégagement de gaz paraît arrêté, après agitation répétée des liquides, on introduit, en évitant l'entrée de l'air, une petite quantité de solution d'hypobromite pour s'assurer si toute l'urée est bien décomposée. Puis on retire le tube de l'éprouvette en le bouchant soigneusement avec le doigt, et on le porte sur une cuve à eau. On retire le doigt de l'extrémité du tube : le mercure contenu dans le tube tombe au fond du vase et se trouve remplacé par de l'eau ainsi que la solution saline, qui est entraînée par suite de sa plus grande densité. On égalise alors les deux niveaux liquides de la cuve et du tube, et on note le volume du gaz qui est de l'azote pur, l'acide carbonique, résultant de la même réaction, ayant été absorbé par l'excès de soude caustique de la liqueur.

Il faudrait maintenant, pour connaître la quantité d'urée correspondant à l'azote trouvé, réduire le volume à la température de zéro, à la pression normale, déduction faite de la tension de la vapeur d'eau ; mais ces corrections exigent des calculs assez nombreux et assez délicats. *Yvon* évite ces calculs en répétant dans les mêmes conditions, à chaque fois, une

analyse semblable avec une solution titrée d'urée pure desséchée à 100°, et en opérant sur 1 ou 2 centigrammes d'urée au plus.

Le calcul indique que 1 centigramme d'urée produit à 0° et à 760^{mm} de pression, 3^{cc},7 d'azote. Si, dans les conditions de l'expérience, on trouve que 1 centigramme d'urée fournit 4^{cc},1 d'azote et que l'urine analysée en dégage 4^{cc},6, le poids de l'urée sera donné par la proportion :

$$0.01 : 4.1 = x : 4.6 ;\ x = 0.01 \times \frac{4.6}{4.1}.$$

L'hypobromite de soude décompose aussi la créatinine et les urates, de sorte qu'en opérant avec l'urine brute on dose en masse toutes ces substances; mais comme celles-ci se trouvent généralement en si petite quantité dans l'urine, on peut se contenter de retrancher 4,5 p. 100 du chiffre obtenu pour l'urée. Toutefois, lorsqu'il s'agit d'une recherche exacte, il vaut mieux enlever la créatinine par le chlorure de zinc en solution alcoolique, et les urates par l'acétate de plomb, puis précipiter l'excès de ce dernier par le phosphate de soude. En faisant un premier essai avec l'urine naturelle, un second après avoir séparé la créatinine, et un troisième quand on a précipité les urates, on obtient par la différence entre le premier et le deuxième de ces nombres, la quantité d'azote due à la créatinine et par la différence entre le second et le troisième, celle due aux urates. Enfin, l'albumine étant aussi décomposé avec production d'azote par l'hypobromite, il est bon d'essayer paralèllement l'urine et de l'éliminer, s'il y a lieu, comme il sera dit plus loin (§ 160).

Ce procédé est simple, rapide et suffisamment exact, aussi est-il tout à fait convenable, lorsqu'on a à faire chaque jour une ou plusieurs recherches cliniques, mais pour les expériences de physiologie pure, on devra toujours avoir recours à une autre méthode.

3. *Procédé d'Esbach.* — L'uréomètre employé par *Esbach*, consiste simplement en un tube de verre gradué par dixièmes de centimètres cubes, fermé par un bout et d'une contenance totale de 28 c. c.; sa longueur est égale à environ 38 centimètres.

On verse dans ce tube 6 c. c. de solution d'hypobromite de soude, on ajoute par-dessus, jusqu'à la division 140, une couche d'eau, qui, à cause de sa densité plus faible, ne se mêle pas à l'hypobromite; on lit sur la division du tube le niveau du liquide, soit 143,5, en tenant compte par à peu près des fractions de division, puis on verse 1 c. c. de l'urine à essayer exactement mesuré à l'aide d'une pipette. Le volume de liquide est alors égal au volume initial (143,5 divisions), plus 1 c. c. équivalent à 10 divisions, soit un total de 153,5 divisions. On bouche immédiatement le tube avec le pouce recouvert d'un doigtier en caoutchouc et on agite fortement. Quand il ne se dégage plus de gaz, on plonge l'extrémité ouverte de l'uréomètre dans un vase plein d'eau ; on retire le pouce, et immédiatement le gaz qui s'est formé dans le tube refoule un volume d'eau égal au sien. Il faut maintenant ramener à la pression ambiante ; à cet effet, on couche le tube

de façon à faire à peu près coïncider les niveaux liquides dans le tube et dans le vase à eau, puis on bouche de nouveau avec le pouce et on relève l'uréomètre. Enfin on débouche le tube, en soufflant horizontalement sur le doigt pour empêcher l'eau qui y adhère de tomber dans le tube, et après quelques instants on lit. On trouve, par exemple, à cette seconde lecture 117, qui, retranché de 153,5, donne 36,5.

Pour connaître le poids de l'urée auquel correspondent ces 36,5 divisions, on peut, comme dans le procédé *Yvon*, faire une analyse comparative avec 1 centimètre cube d'une solution d'urée au centième, et diviser le chiffre 36,5 (fourni par l'urine analysée) par celui que donnera la solution normale d'urée. On obtient ainsi en centigrammes la quantité de l'urée contenue dans 1 c. c. de l'urine essayée, et en multipliant par 10, on a cette quantité en grammes et pour un litre.

Au lieu de faire une analyse comparative, on peut ramener avec une grande facilité le volume du gaz à 0° et à la pression 0,760, en se servant du *baroscope* imaginé par *Esbach*. Ce petit instrument consiste simplement en un tube recourbé en U, dont l'une des branches se termine par une boule et dont l'autre est ouverte ; il contient un liquide coloré non volatil, qui indique par sa hauteur dans la branche fermée par la boule la tension des gaz à la température du laboratoire et à la pression atmosphérique du moment. Aussitôt que l'analyse uréométrique est terminée, on enfonce dans l'uréomètre la boule du baroscope préalablement muni pour cet usage d'un petit bouchon de caoutchouc. On renverse l'uréomètre de manière à mettre à la température du liquide le gaz qui est dans la boule et on note le chiffre indiqué par l'appareil. Le 760 du baroscope correspondant à la correction du volume de gaz pour 760 millimètres, à 0° et à la tension de 4 millimètres de la vapeur d'eau à 0°, on n'a plus qu'à multiplier le résultat de l'analyse de l'urine par le chiffre indiqué par le baroscope et à diviser le tout par le produit de 760 par 35,4. Le nombre 35,4 est celui qui représente ce que donne une analyse corrigée faite avec la solution normale d'urée. On a encore cette fois en centigrammes la quantité d'urée contenue dans 1 centimètre cube d'urine.

A l'aide de tables construites par *Esbach*, on peut trouver immédiatement et sans calcul, le poids exprimé en grammes, de l'urée contenue dans 1 litre de l'urine essayée ; le temps nécessaire pour l'analyse uréométrique est ainsi réduit à 4 ou 5 minutes.

Exemple :

La réaction chimique a fourni 43,5 divisions de gaz ; le baroscope marquait 730. On cherche dans la colonne verticale gauche de la table le chiffre 43,5, on cherche dans la ligne horizontale qui se trouve en haut de la page le nombre 730, puis on descend verticalement jusqu'en regard du chiffre 43,5, et on trouve 11,8, c'est-à-dire 11^{gr},8 pour 1 litre, à 5 centigrammes près.

Lorsqu'on veut avoir des résultats exacts, il faut éliminer d'abord la créatine et les urates en précipitant ces corps comme on l'a dit précédemment (*procédé Yvon*), et doser l'urée dans le liquide filtré.

c. — Dosage volumétrique de l'urée au moyen d'une solution titrée d'azotate de bioxyde de mercure (méthode de Liebig).

Cette méthode est basée sur la propriété qu'a l'urée en dissolution d'être précipitée par l'azotate de bioxyde de mercure (voy. § 105).

Si à une dissolution étendue d'urée on ajoute peu à peu une solution

également étendue d'azotate de bioxyde de mercure, et si l'on neutralise de temps en temps l'acide libre du mélange avec du carbonate de soude, on obtient un précipité floconneux *blanc*. Si l'on continue l'addition alternative de la solution mercurielle et du carbonate de soude, tant qu'il se forme un précipité, il arrive un moment où le mélange, ou le point où tombe le carbonate de soude, prend une coloration jaune, due à la formation d'hydrate de bioxyde de mercure et d'azotate basique de bioxyde de mercure. Si à ce moment on filtre, on trouve que le liquide ne contient plus d'urée en quantité appréciable.

Le précipité renferme alors 1 équiv. d'urée pour 4 équiv. de bioxyde de mercure. Par conséquent, pour précipiter toute l'urée d'un liquide, la solution mercurielle doit contenir 4 équiv. de bioxyde de mercure pour chaque équivalent d'urée, ou en d'autres termes, on n'obtient pas de précipité d'oxyde jaune par addition de carbonate de soude avant d'avoir ajouté un volume de la solution d'azotate de bioxyde de mercure contenant 77 parties de bioxyde de mercure pour 10 parties d'urée.

Pour reconnaître si l'on a ajouté exactement la quantité de solution mercurielle nécessaire pour produire la combinaison de l'urée avec 4 équiv. de bioxyde de mercure, il faut, après l'addition du sel de mercure, neutraliser avec du carbonate de soude le liquide contenant l'urée. Lorsqu'une goutte du mélange, déposée sur un verre de montre, reste blanche quand on y ajoute une goutte de carbonate de soude, on peut être certain qu'il y a encore de l'urée libre dans le liquide ; ce n'est que lorsque le mélange des deux gouttes se recouvre d'une pellicule jaunâtre que la limite est atteinte, ou plus exactement, un peu dépassée. — *D'après cela, il est évident que si l'on connaît la richesse en mercure de la solution mercurielle, on peut d'après la quantité qu'on aura employée de cette dissolution, pour précipiter l'urée comme il vient d'être dit, déterminer la quantité de l'urée contenue dans un liquide.* Ou si par la précipitation d'une quantité *connue* d'urée, 100 milligrammes par exemple, on a eu besoin d'un certain volume de la solution mercurielle, un même volume de cette solution indiquera la même quantité d'urée dans un liquide, dont la richesse en cette substance est inconnue.

On peut donc à l'aide du volume de solution mercurielle employé pour la précipitation calculer la quantité d'urée existant dans le liquide ; l'emploi d'un demi-volume indique qu'il y a moitié moins d'urée, l'emploi d'un volume double qu'il y en a deux fois plus. On se sert pour le dosage de l'urée d'une solution d'azotate de bioxyde de mercure, dont 1 c. c. correspond exactement à 10 milligrammes d'urée en solution ; la préparation de cette liqueur titrée est indiquée dans l'appendice, à la fin de l'ouvrage.

Pratique de l'analyse.

On a besoin des liquides et des instruments suivants :

1° Une solution titrée d'azotate de bioxyde de mercure, dont 1 c. c. correspond *exactement* à 10 milligrammes d'urée.

2° Un mélange de 1 vol. d'une solution d'azotate de baryte saturée à froid et de 2 vol. d'eau de baryte également saturée à froid.

3° Une solution pas trop étendue de carbonate de soude.

4° Quelques grands verres de montre plats ou plaques de verre.

5° Une burette de *Mohr* avec robinet à pince, contenant jusqu'au trait 50 c. c.

6° Une pipette graduée à l'écoulement, contenant jusqu'au trait 15 c. c.

Pour doser l'urée par cette méthode, il est nécessaire de commencer par précipiter l'acide phosphorique contenu dans l'urine. On se sert à cet effet de la solution d'azotate et d'eau de baryte (2°).

On mesure exactement un volume quelconque d'urine, 40 c. c. par exemple, et on y ajoute un volume moitié moindre de la solution barytique, par conséquent 20 c. c., si l'on en prend 40 d'urine; on agite bien avec une baguette de verre et on filtre pour séparer le précipité. On recueille le liquide filtré dans un gobelet de verre, on en prend exactement 15 c. c. à l'aide de la pipette (6°), et, sans expulser la dernière goutte adhérente, on les laisse couler dans un petit gobelet de verre, que l'on recouvre immédiatement avec une plaque de verre.

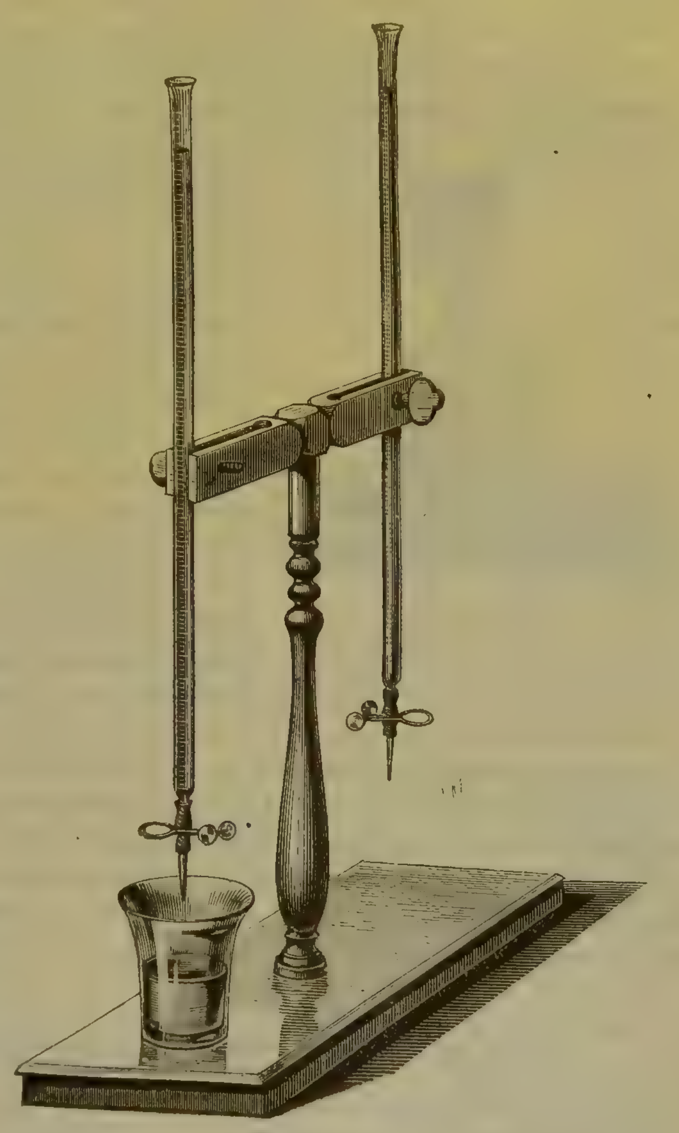


Fig. 103.

Ces 15 c. c. du mélange correspondent exactement à 10 c. c. d'urine, puisque 2 vol. d'urine s'y trouvent mêlés avec 1 vol. de la solution barytique.

Maintenant on fixe verticalement la burette dans le support, et au moyen d'un petit entonnoir, on y verse la solution titrée d'azotate de bioxyde de

mercure jusqu'au trait zéro. Si l'on dépasse un peu ce point, on appuie avec précaution sur la pince et on laisse couler la solution jusqu'à ce que le niveau du liquide arrive *exactement* au trait zéro, et l'on place au-dessous de la burette le petit gobelet de verre contenant l'urine mélangée. La figure 105 représente l'appareil disposé comme il vient d'être dit.

On pose ensuite le verre de montre ou la plaque de verre sur une feuille de papier noir glacé, et, agitant constamment avec une baguette de verre, on fait couler dans l'urine mélangée la solution mercurielle titrée contenue dans la burette, jusqu'à ce qu'on s'aperçoive nettement qu'il ne se forme plus de précipité. Lorsque ce point est atteint, on dépose sur le verre de montre ou la plaque de verre, une goutte du liquide de nouveau bien agité, et sur le bord de la goutte qui s'étale on fait tomber une goutte de la solution de carbonate de soude, en se servant d'une petite pipette à caoutchouc. L'appareil représenté par la figure 104 est très-convenable pour cela.



Fig. 104.

Le petit flacon contient la solution de carbonate de soude, et la pipette à caoutchouc est adaptée dans son col. Si le mélange reste blanc, on ajoute encore un peu de la solution titrée au liquide contenu dans le gobelet de verre, on répète l'essai avec le carbonate de soude, et ainsi de suite, jusqu'à ce que un nouvel échantillon prélevé dans le gobelet de verre donne avec le carbonate de soude une coloration jaune bien nette.

On lit ensuite le nombre de centimètres cubes de la liqueur d'épreuve employés ; ce nombre, multiplié par 10, donne en milligrammes la quantité de l'urée qui se trouvait dans 10 c. c. d'urine. Si l'on avait, par exemple, employé 14,5 c. c. de solution de mercure, les 10 c. c. d'urine contenaient $14,5 \times 10 = 145$ milligrammes $= 0^{gr},145$ d'urée, et 1,000 c. c. d'urine $14^{gr},05$. Cependant dans certaines circonstances, le nombre obtenu a besoin de subir une correction.

Correction du résultat lorsque l'urine contient plus de 2 °/₀ d'urée.

La solution mercurielle est titrée avec une solution d'urée qui contient 2 p. 100 de cette substance ; par conséquent on a besoin de 30 c. c. de solution de mercure pour précipiter complétement l'urée de 15 c. c. de cette solution et produire la réaction finale ; on obtient ainsi 45 c. c. d'un mélange, dans lequel il y a en tout 30 fois 5,2 = 156 milligrammes de bioxyde de mercure libre, chaque centimètre cube contient par conséquent 3 milligr. 45 de bioxyde de mercure. — Si les 15 c. c. de solution d'urée contiennent 4 p. 100 d'urée, et si on ajoute à 15 c. c. de cette solution 60 c. c. de solution mercurielle, on a un mélange ayant un volume de 75 c. c. dans lequel se trouvent 321 milligrammes de bioxyde de mercure ; dans chaque

centimètre cube, il y en a donc 4 milligr. 16, et par conséquent 0 milligr. 69 de plus qu'il n'en faut pour produire la réaction finale avec le carbonate de soude.

D'après cela, lorsque l'urine renferme plus de 2 p. 100 d'urée, on commet une erreur, qui fait paraître la richesse en urée plus petite qu'elle ne l'est réellement. *Pour éviter cette erreur, il faut, en opérant sur 15 centimètres cubes d'urine, ajouter au mélange, avant l'essai par le carbonate de soude, un nombre de centimètres cubes d'eau égal à la moitié de celui que l'on a employé en plus des 30 centimètres cubes nécessaires pour la précipitation.* — Si l'on emploie, par exemple, 20 c. c. de plus que 30, on ajoute 10 c. c. d'eau.

Correction du résultat lorsque l'urine ne contient que 1 °/₀ d'urée.

Si l'urine ne contient que 1 p. 100 d'urée ou encore moins, on doit, pour faire disparaître l'erreur, qui dans ce cas fait paraître la teneur en urée plus grande qu'elle ne l'est réellement, retrancher un dixième de centimètre cube par chaque 5 centimètres cubes de solution mercurielle employés en moins que 30.

Correction relative à la présence du chlorure de sodium.

L'azotate de bioxyde de mercure et le sel marin se transforment en bichlorure de mercure et azotate de soude : $HgO,AzO^5 + NaCl = HgCl + NaO,AzO^5$; comme maintenant le bichlorure de mercure ne précipite pas l'urée, l'action ne commence que lorsque tout le sel marin est précipité. La solution mercurielle versée dans l'urine chargée de chlorure de sodium indique donc un titre plus élevé en urée que le titre réel. Si la teneur de l'urine en sel marin est faible, l'erreur peut être négligée. Si elle s'élève au contraire à 1 ou à 1 1/2 p. 100 (et ce n'est que très-rarement qu'elle sera plus grande), on peut tout simplement, pour trouver la quantité exacte d'urée dans 10 c. c. d'urine, retrancher 2 c. c. du nombre de centimètres cubes de liqueur mercurielle employés.

Mais lorsqu'il s'agit de déterminer très-exactement la quantité de l'urée, il faut préalablement précipiter le chlore de l'urine par l'azotate d'argent ou procéder d'après le § 155, *b*.

Cette méthode de dosage de l'urée est très-simple dans son exécution et, en supposant les liquides exactement titrés, elle donne des résultats suffisamment exacts pour la pratique. Il faut bien faire attention à ne pas prendre pour la réaction finale la coloration jaunâtre produite par la présence dans l'urine d'une grande quantité de matières colorantes. Avec un peu d'exercice on parvient très-promptement à faire cette distinction.

Le dosage de l'urée, d'après les différentes méthodes qui viennent d'être décrites, est quelquefois rendu impraticable par la présence simultanée de certains éléments *anormaux;* on indiquera plus loin comment il faut procéder dans les cas de ce genre.

§ 150.

DOSAGE DE L'ACIDE URIQUE.

Par précipitation avec l'acide chlorhydrique. — L'acide chlorhydrique précipite peu à peu presque complétement l'acide urique de l'urine ; au

bout de vingt-quatre ou trente-six heures il ne se sépare plus rien. Des traces d'acide urique restent en dissolution ; d'autre part, cet acide entraîne avec lui de petites quantités de la matière colorante de l'urine.

Dans un gobelet de verre, on pèse exactement 150 à 200 grammes d'urine ou bien on prend autant de centimètres cubes de l'urine, dont on a déterminé préalablement le poids spécifique, et on recherche par le calcul à quel poids correspond le volume sur lequel on opère. On ajoute à l'urine environ 5 c. c. d'acide chlorhydrique pur, d'un poids spécifique de 1,1, on agite bien, on couvre le vase avec une plaque de verre et on laisse reposer pendant trente-six heures à une température aussi basse que possible (à la cave). Au bout de ce temps, l'acide urique s'est complétement séparé et on le porte sur un petit filtre desséché à 100° au bain d'air et pesé ; on fait d'abord tomber sur le filtre les petits cristaux qui se trouvent à la surface du liquide, on décante le reste de l'urine qui est ordinairement limpide, avec une baguette de verre recouverte à son extrémité d'un morceau de caoutchouc non vulcanisé, on détache complétement les cristaux des parois du vase, et enfin on fait tomber sur le filtre tout le précipité en le poussant avec un peu de l'urine décantée. Lorsque l'acide urique s'est complétement égoutté, on le lave avec aussi peu d'eau que possible, jusqu'à ce que l'eau de lavage ne soit plus troublée par la solution d'argent. Afin d'atteindre le but avec une quantité d'eau de lavage aussi faible que possible, on filtre en se servant de la pompe aérohydrique, ou à l'aide de l'appareil à deux flacons, § 3, figure 2, qui produit également une différence de pression suffisante.

Lorsque le lavage est terminé, on pose le filtre avec l'acide urique sur un des verres de montre de l'exsiccateur à filtres (fig. 105 ; voy. § 8), on met l'autre verre par-dessous, et l'on dessèche l'appareil avec la pince au bain d'air à 100°, jusqu'à ce que le poids reste constant. Pour faire la pesée, on couvre le verre supérieur avec l'inférieur, on met la pince en place et l'on porte le tout sur la balance. Si l'on retranche du poids total le poids du filtre et de l'exsiccateur, on obtient le poids de l'acide urique contenu dans la quantité d'urine analysée.

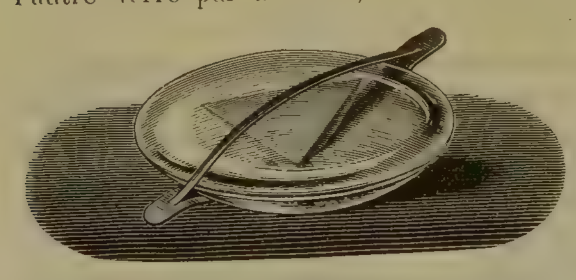


Fig. 105.

Exemple du calcul :

Gobelet de verre avec de l'urine.	218gr.05
Verre.	68 .05
	150gr.00 urine.
Appareil exsiccateur avec filtre desséché à 100°..	19gr.015
Appareil exsiccateur avec filtre desséché et acide urique. . . .	19 .058

Par conséquent : 19.058 — 19.015 = 0.043 acide urique.

150 : 0.043 = 1000 : x ; x = 0.30 p. 1000 d'acide urique.

On indiquera plus loin comment la méthode de dosage de l'acide urique doit être modifiée lorsque l'urine renferme des éléments anormaux.

La méthode de dosage de l'acide urique qui vient d'être décrite offre, d'après les recherches approfondies faites à ce sujet (*Heintz*, *Neubauer*), une exactitude suffisante pour la pratique, mais seulement en admettant qu'on n'a pas employé pour le lavage de l'acide urique plus de 30 centimètres cubes d'eau froide. Si la quantité d'eau de lavage est plus grande, on éprouve une perte résultant de l'insolubilité non absolue de l'acide urique dans l'eau. En se servant pour la filtration de la pompe aérohydrique ou de l'appareil à deux flacons, on n'aura jamais besoin de cette quantité d'eau. Si en se servant d'un appareil ordinaire pour la filtration on a employé plus d'eau, il faut, d'après *Neubauer*, effectuer une correction qui consiste à ajouter à l'acide urique trouvé par la pesée, $0^{\text{milligr.}},045$ d'acide urique pour chaque centimètre cube d'eau de lavage que l'on emploie en sus de 30.

Par conséquent, si dans l'exemple choisi on avait employé 55 centimètres cubes d'eau pour le lavage, il faudrait ajouter à la quantité trouvée de $0^{\text{gr}},045$ d'acide urique, $25 \times 0,045 = 1^{\text{milligr.}},125$. Nous aurions alors :

$$\begin{array}{r} 0^{\text{gr}}.04500 \\ +\ 0\ \ ,001125 \\ \hline 0^{\text{gr}}.046125 \end{array}$$

Il y aurait donc dans 1000 d'urine 0,306 d'acide urique.

§ 151.

DOSAGE DE LA CRÉATININE D'APRÈS NEUBAUER.

La méthode suivante est basée sur ce fait, que la créatinine forme avec le chlorure de zinc une combinaison double de *chlorure de créatinine et de zinc* à peine soluble à froid dans l'alcool concentré (*voy.* § 113). 100 parties de chlorure de créatinine et de zinc, $C^8H^7Az^3O^2,ZnCl$, correspondent à 62,44 parties de créatinine.

Pratique de l'analyse. — Avec un peu de lait de chaux on mélange, jusqu'à réaction alcaline persistante, 200 ou 300 c. c. de l'urine recueillie dans l'espace de vingt-quatre heures, aussi fraîche que possible, conservée dans un lieu froid et dont on a déterminé le poids spécifique ; on ajoute encore une solution étendue de chlorure de calcium, tant qu'il se forme un précipité. Au bout de une ou deux heures on filtre, on lave le précipité sur le filtre avec de l'eau ; au bain-marie, on évapore l'eau de lavage et le liquide filtré, aussi rapidement que possible, à consistance d'un sirop épais, et l'on mélange celui-ci encore chaud avec 40 ou 45 c. c. d'alcool à 95 p. 100. On agite bien le mélange, on le verse dans un petit gobelet de verre, on lave complétement la capsule avec un peu d'alcool ayant la concentration indiquée, et on abandonne le mélange à lui-même pendant au moins six à huit heures à la cave ou dans un lieu frais. Sur un filtre aussi petit que possible, on filtre d'abord le liquide pour le séparer du précipité qui a pris naissance, puis on fait tomber ce dernier sur le

filtre, et lorsque le liquide s'est complétement égoutté, on le lave avec un peu d'esprit-de-vin en employant l'appareil à deux flacons (§ 5, fig. 2). Si, en ne se servant pas de cet appareil, le volume total du liquide filtré est beaucoup supérieur à 60 c. c., on réduit au bain de sable à 50 ou 60 c. c. Après complet refroidissement, on ajoute 1/2 c. c. d'une solution alcoolique neutre de chlorure de zinc d'un poids spécifique de 1,2, on agite fortement pendant longtemps, et on abandonne le tout à la cave pendant deux ou trois jours, en recouvrant le vase avec une plaque de verre ; au bout de ce temps, le chlorure de zinc et de créatinine s'est séparé, on le porte avec précaution sur un petit filtre desséché à 100° et pesé, en faisant tomber avec le liquide filtré ce qui reste dans le vase; on laisse égoutter complétement, et maintenant on lave avec un peu d'alcool, jusqu'à ce que ce dernier s'écoule incolore et ne donne plus la réaction du chlore avec l'azotate d'argent. On dessèche ensuite à 100° le filtre avec le précipité dans l'exsiccateur à filtres et l'on pèse.

La méthode donne d'assez bons résultats. Avec de la créatinine pure on a obtenu en faisant des expériences de contrôle 99 et 99,2 au lieu de 100. Il est très-important de ne pas abandonner à lui-même pendant moins de 6 à 8 heures l'extrait alcoolique de l'urine, avant de procéder à la précipitation, parce que autrement le sel marin n'est pas complétement déposé et se mêle avec le précipité de chlorure de zinc et de créatinine. On reconnaît la présence du chlorure de sodium par l'examen microscopique.

On dira plus loin quelle influence la présence d'éléments anormaux dans l'urine exerce sur cette méthode.

Exemple de calcul :

Urine de 24 heures. . . . . 1040 c. c.
Poids spécifique de l'urine. 1.017
Quantité d'urine employée pour le dosage de la créatinine : 500 c. c. = 505gr.1.

Appareil exsiccateur, filtre et chlorure de créatinine et de zinc desséchés à 100°	21gr.651
Appareil exsiccateur et filtre.	21 .423
Chlorure de zinc et de créatinine.	0gr.228

500 c. c. : 0gr.228 = 1040 c. c. : x = 0gr.790.

0gr,790 de chlorure de zinc et de créatinine = 0gr,493 de créatinine, car

$$\frac{62.44 \times 0.79}{100} = 0.493.$$

Il y a donc dans l'urine de 24 heures 0gr,493 de créatinine, et dans 1,000 grammes.

$$\frac{0.493 \times 1000}{1057.7} = 0^{gr}.466 \text{ de créatinine.}$$

§ 152.

DOSAGE DES SELS INORGANIQUES FIXES.

1. On n'a besoin pour ce dosage que d'un grand creuset de porcelaine.

Dans un creuset de porcelaine exactement pesé, on évapore à sec au bain-marie 10 à 12 grammes d'urine, puis on chauffe avec précaution, afin d'éviter une perte, d'abord au bain de sable et ensuite sur la lampe à gaz, en ayant soin de n'élever que modérément la température, tant que la masse se boursoufle ; on augmente alors peu à peu l'action de la chaleur jusqu'à ce que le fond du creuset soit porté au rouge sombre, et l'on maintient cette température jusqu'à ce que tout le charbon soit brûlé et la cendre devenue tout à fait blanche. Il faut surtout faire attention à ne pas élever la température jusqu'à la fusion des sels. Si cela a lieu, la masse en fusion enveloppe les particules de charbon, qui alors ne brûlent plus ; avec une trop forte chaleur les chlorures alcalins peuvent aussi se volatiliser. Lorsque tout le charbon est brûlé, ce qui exige un temps assez long, lorsqu'on prend les précautions indiquées, on laisse refroidir et on pèse. Le poids trouvé moins celui du creuset est égal au poids des sels fixes.

Cette méthode est sujette à certaines erreurs (le charbon brûle facilement d'une manière incomplète, des traces de chlorures alcalins peuvent se volatiliser), mais lorsqu'on procède avec soin elle donne des résultats suffisants pour la pratique.

2. Si l'on veut obtenir des résultats *tout à fait exacts*, on procède comme il suit, d'après *Neubauer*.

Dans une capsule de platine on évapore à siccité au bain-marie l'urine pesée, on chauffe le résidu avec précaution sur la lampe à gaz, jusqu'à ce que la masse ne dégage plus de bulles gazeuses, on épuise le charbon par l'eau bouillante, on filtre sur un petit filtre dont on connaît le poids de la cendre, on lave complétement le charbon avec de l'eau chaude et finalement on dessèche au bain-marie le petit filtre et le résidu charbonneux dans la capsule de platine. Si ensuite on chauffe au rouge faible le creuset de platine avec son contenu, le charbon et le filtre brûlent facilement et complétement; on introduit alors la solution aqueuse des sels solubles dans la capsule, on évapore au bain-marie, on dessèche au bain d'air, afin d'éviter une perte par décrépitation, et enfin on chauffe au rouge faible en couvrant la capsule. En retranchant le poids de la cendre du filtre et celui de la capsule, on obtient le poids des sels fixes :

Exemple du calcul :

Creuset avec l'urine.	29gr.580
Creuset.	21 .350
Urine.	8gr.230
Creuset avec la cendre.	21gr.460
Creuset.	21 .350
Cendre.	0gr.110

$8.230 : 0.110 = 1000 : x = 13^{gr}.36.$

Si la quantité de la cendre doit être rapportée à la quantité d'urine émise en 24 heures, on procède à ce calcul comme dans l'exemple précédent (§ 151).

Pour doser les différents éléments de la cendre de l'urine par l'analyse pondérale, il faut suivre les méthodes d'analyse minérale quantitative, qui sont décrites dans les ouvrages de chimie analytique, surtout dans celui de *Frésenius* (*Traité d'analyse chimique quantitative*).

§ 153.

DOSAGE DU CHLORURE DE SODIUM.

a. — Méthode volumétrique de Liebig.

Cette méthode repose sur le principe suivant : les solutions d'urée, et par suite l'urine, sont précipitées par l'azotate de bioxyde de mercure, mais non par le bichlorure de ce métal. Mais si la solution d'urée (urine) contient du chlorure de sodium, une solution d'azotate de bioxyde de mercure n'y produit pas de précipité persistant, avant que tout le chlorure de sodium soit transformé avec la solution de mercure, en azotate de soude et bichlorure de mercure : $NaCl + HgO, AzO^5 = NaO, AzO^5 + HgCl$. Au delà de cette limite, une seule goutte de la solution de mercure suffit pour donner un précipité blanc persistant.

Si l'on connaît le poids du mercure contenu dans un volume déterminé de la solution mercurielle, et si l'on détermine volumétriquement combien on doit ajouter de la solution à une solution d'urée, contenant du sel marin et d'une richesse inconnue, pour produire la réaction finale, un trouble persistant, on connaît, par conséquent, la teneur en sel marin (en chlore) de cette dissolution. 1 équiv. de mercure dans la solution employée = 100 parties en poids, correspond exactement à 1 équivalent de sel marin = 58,5 parties en poids ou à 1 équivalent de chlore = 35,5 parties en poids.

La solution d'azotate de bioxyde de mercure nécessaire pour le dosage du sel marin est titrée de telle sorte que 1 c. c. de cette solution indique 10 milligrammes de sel marin.

Pratique de l'analyse.

On a besoin des liquides et des instruments suivants :

1° Une solution titrée d'azotate de bioxyde de mercure (1c. c. = 10 milligr. de sel marin = 6milligr,068 de chlore).

2° Un mélange de baryte caustique et d'azotate de baryte, que l'on prépare comme celui qui est nécessaire pour le dosage de l'urée d'après *Liebig* (§ 149, p. 305).

3° Une burette à pince de *Mohr*, ainsi qu'une pipette jaugée de 15 c. c.

On mesure exactement 40 c. c. d'urine, que l'on mélange avec 20 c. c. de solution barytique, on agite bien, on filtre pour séparer le précipité, on laisse égoutter, et on acidifie avec beaucoup de précaution le liquide

alcalin avec de l'acide azotique, jusqu'à réaction acide *faible*. (Il est très-important de ne pas ajouter trop d'acide azotique.)

A l'aide d'une pipette, on mesure dans un petit gobelet de verre, de ce liquide faiblement acide, 15 c. c. = 10 c. c. d'urine, on remplit la burette jusqu'au zéro avec la solution titrée de mercure, et on fait couler celle-ci avec précaution dans l'urine, à laquelle on imprime pendant ce temps un mouvement de rotation avec une baguette de verre. Les premières gouttes qui tombent produisent un trouble, mais celui-ci disparaît immédiatement par l'agitation, et lorsqu'il ne disparaît plus, on lit le nombre de centimètres cubes de solution mercurielle employés. Ce nombre multiplié par 10 donne en milligrammes la quantité du sel marin contenu dans 10 c. c. d'urine.

Si l'on a employé 11,5 c. c. de solution de mercure, 10 c. c. d'urine contiennent 11,5 × 10 = 115 milligrammes de sel marin, et 1000 c. c. 11 gr. 5.

Cette méthode est aussi exacte que facile et rapide dans son exécution.

On indiquera plus loin comment elle doit être modifiée lorsque l'urine renferme des principes anormaux.

b. Dosage volumétrique du chlorure de sodium (du chlore) et de l'urée à l'aide d'une seule et même dissolution de mercure, d'après Rautenberg.

La présence simultanée du chlorure de sodium dans l'urine rend inexacte la méthode de dosage de l'urée d'après *Liebig* et nécessite des corrections (§ 149). A l'aide du procédé suivant on évite celles-ci, et on obtient cependant des résultats exacts.

La différence essentielle qui existe entre cette méthode et la précédente, consiste en ce que le chlorure de sodium est dosé avec la *même* solution de mercure que l'urée, ce qui suppose que celle-ci doit être aussi titrée avec le chlorure de sodium, de telle sorte que l'on sait combien de chlorure de sodium est indiqué par addition de solution de mercure jusqu'à production d'un trouble persistant ; en outre la solution de carbonate de soude employée dans le dosage de l'urée, pour indiquer la réaction finale, est remplacée par du *bicarbonate de soude* délayé dans de l'eau ; avec les urines riches en sel marin, on détruit ainsi complétement l'influence du sublimé, qui est précipité par le protocarbonate de soude, mais non par le bicarbonate. La réaction finale déjà mentionnée, la coloration jaune, se produit par suite avec une grande pureté, et l'on peut titrer exactement l'urée à 1 ou 2 milligrammes près.

On a besoin, par conséquent, pour appliquer cette méthode, des mêmes liquides ou appareils que pour le procédé décrit § 149, plus une *solution de bicarbonate de soude*, aussi exempte que possible de protocarbonate. Pour obtenir ce sel on procède de la manière suivante :

On réduit en poudre fine du bicarbonate de soude du commerce et on l'introduit dans un large tube de verre, qui supérieurement a la forme d'un entonnoir et se

rétrécit inférieurement. On bouche l'extrémité inférieure avec un tampon d'amiante, par-dessus lequel on place le sel et on ferme l'ouverture supérieure avec un bouchon en caoutchouc. L'extrémité inférieure est munie d'un tube de caoutchouc avec pince. Lorsqu'on veut se servir du sel, on verse par l'orifice supérieur du tube un peu d'eau distillée, qu'on laisse couler à travers le sel, après avoir desserré la pince, et on enlève ainsi le protocarbonate.

Pratique de l'analyse.

Dosage du chlorure de sodium (*du chlore*). — Avec de l'acide azotique on acidifie *faiblement* 15 c. c. du mélange d'urine et de solution barytique filtré, et on ajoute jusqu'à trouble persistant la solution de mercure destinée au dosage de l'urée. On lit le nombre des centimètres cubes employés, et on calcule la quantité du chlorure de sodium ou du chlore. Cette expérience sert en même temps comme correction pour le dosage de l'urée.

Pour *doser l'urée* on mesure dans un gobelet de verre 15 autres centimètres cubes d'urine barytique et, *sans acidifier par l'acide azotique*, on fait couler peu à peu de la burette la solution de mercure, en maintenant le mélange constamment neutre par additions successives de carbonate de chaux fraîchement précipité. Lorsqu'on remarque que le précipité ne s'épaissit plus, on porte une goutte du mélange sur une plaque de verre bien propre, dont la face inférieure est soigneusement enduite avec un vernis à l'asphalte, on fait tomber un peu de bicarbonate de soude dans un gobelet de verre, on le délaye avec un peu d'eau et à l'aide d'une baguette de verre on couvre a goutte du mélange avec une goutte de la bouillie de bicarbonate. L'apparition d'une coloration jaune persistante indique la fin de la réaction.

On lit maintenant les centimètres cubes employés, et, en retranchant ceux que l'on a employés dans la première expérience jusqu'au trouble persistant et ceux à porter en déduction pour la dilution, on connaît le nombre des centimètres cubes correspondant à l'urée, et avec ce nombre on calcule l'urée d'après le § 149.

Voyez en outre plus loin le § 166 dans lequel on donne un exemple du calcul pour cette méthode de dosage.

c. Dosage volumétrique du chlorure de sodium (*du chlore*), *d'après Mohr.*

Des solutions neutres de chlorure de sodium, qui contiennent en même temps des phosphates alcalins et quelques gouttes de chromate neutre de potasse, se comportent comme il suit en présence d'une solution d'azotate d'argent : si, au moyen d'une burette, on fait couler cette dernière goutte à goutte, il ne se précipite d'abord que du chlorure d'argent. Lorsque tout le chlorure d'argent est précipité, la première goutte de solution d'argent produit une coloration *rougeâtre*, due à la séparation de chromate d'argent, mais à ce moment tout l'acide phosphorique est encore en dissolution, et il n'est précipité que lorsque tout le chromate de potasse est décomposé. Si donc on ajoute à une solution de chlorure de sodium et de phosphates

alcalins quelques gouttes de chromate neutre de potasse, puis de l'azotate d'argent jusqu'à l'apparition d'une coloration rougeâtre persistante, on peut avec le volume de solution d'argent titrée employé jusqu'à la réaction finale, calculer immédiatement la richesse de la solution en chlorure de sodium : $NaCl + AgO, AzO^5 = NaO, AzO^5 + AgCl$. Pour chaque équivalent (108 parties en poids) d'argent employé, il y a dans la dissolution 1 équivalent de chlorure de sodium (58,5 parties en poids), ou 1 équivalent de chlore (35,5 parties en poids).

Pour que cette méthode puisse donner avec l'urine des résultats exacts, il est nécessaire de décomposer préalablement les substances organiques.

Pratique de l'analyse.

On a besoin des liquides et des instruments suivants :

1° Une solution titrée d'azotate d'argent, dont chaque centimètre cube représente 10 milligr. de chlorure de sodium $= 6^{\text{milligr}},068$ de chlore.

2° Une solution saturée à froid de chromate neutre de potasse.

3° Une petite capsule de platine,

4° Une burette à pince de *Mohr*.

5° Une pipette jaugée à l'écoulement de 10 c. c.

Avec la pipette on mesure dans la petite capsule de platine 10 c. c. d'urine, on ajoute 1 ou 2 grammes de salpêtre exempt de chlore, et on évapore à sec au bain-marie. On chauffe avec précaution le résidu sur la lampe à gaz, jusqu'à ce que tout le charbon soit brûlé et qu'il ne reste plus qu'une masse saline blanche. On laisse refroidir, on traite par un peu d'eau, on filtre la solution sur un petit filtre dans un gobelet de verre, à l'aide de la fiole à jet, on lave la capsule avec de l'eau, qui sert en même temps pour le lavage des sels insolubles restés sur le filtre, on rend faiblement acide le liquide filtré alcalin en y versant goutte à goutte de l'acide azotique *très*-étendu, et on met le liquide dans les conditions nécessaires pour la précipitation en y ajoutant un peu de carbonate de chaux qui fait disparaître la réaction acide. On mélange ensuite la liqueur (non filtrée) avec deux ou trois gouttes de chromate neutre de potasse, et au moyen de la burette remplie jusqu'au zéro avec la solution d'argent, on fait couler celle-ci, en agitant continuellement, jusqu'à ce qu'on obtienne une nuance rougeâtre évidente, persistant même après agitation.

On lit maintenant les centimètres cubes de solution d'argent employés, et en les multipliant par 10 on obtient la quantité de chlorure de sodium contenue dans 10 c. c. d'urine.

Exemple :

10 c. c. d'urine traités comme précédemment ont nécessité, jusqu'à la réaction finale, 11,5 c. c. de solution d'argent.

Il y avait, par conséquent, dans les 10 c. c. d'urine $11,5 \times 10 = 115$ milligrammes de chlorure de sodium; 1000 c. c. en renferment donc 11 gr. 5.

§ 154.

DOSAGE DE L'ACIDE PHOSPHORIQUE.

Dosage volumétrique au moyen d'une solution titrée d'acétate d'uranium, d'après Neubauer.

Cette méthode repose sur la précipitation complète de l'acide phosphorique de sa solution acétique, ou en présence d'acide acétique libre, par une solution d'acétate d'uranium. Le précipité blanc jaunâtre contient du phosphate d'uranium dont la composition est connue. La plus petite quantité de solution d'uranium ajoutée en excès se reconnaît à la coloration *rougeâtre* que prend le liquide lorsqu'on y ajoute du ferrocyanure de potassium, parce que les solutions des sels d'uranium donnent avec le ferrocyanure de potassium un précipité brun rouge.

Les solutions d'uranium sont titrées de telle sorte que 1 c. c. représente exactement 0 gr. 005 d'acide phosphorique anhydre, PhO^5.

Pratique de l'analyse.

On a besoin des liquides et des instruments suivants :

1° Une solution acétique d'oxyde d'uranium ayant le titre indiqué.

2° Une solution d'acétate de soude contenant de l'acide acétique libre. On dissout 100 grammes d'acétate de soude dans 900 c. c. d'eau, et en ajoutant 100 c. c. d'acide acétique concentré, on porte la solution au volume de 1 litre (1000 c. c.).

3° Une burette de *Mohr* divisée en dixièmes de centimètre cube.

4° Une plaque de porcelaine ou un couvercle de creuset de porcelaine.

5° Deux pipettes jaugées, une de 50 c. c. et une de 5 c. c.

a. — Dosage de la proportion totale de l'acide phosphorique.

Avec une pipette on verse dans un gobelet de verre 50 c. c. de l'urine préalablement filtrée, on ajoute 5 c. c. de la solution d'acétate de soude, on chauffe au bain-marie et on laisse couler la solution d'uranium contenue dans la burette. Lorsqu'on s'aperçoit que le précipité n'augmente plus d'une manière notable, on verse sur une plaque de porcelaine blanche une ou deux gouttes du mélange bien agité, et à l'aide d'une baguette de verre mince ou d'un petit tube de verre étiré en pointe, on fait tomber par-dessus une goutte d'une solution de ferrocyanure de potassium seulement colorée en jaunâtre pâle. S'il ne se produit pas encore de coloration rougeâtre, on laisse encore couler 1/2 c. c. de la solution d'uranium, on agite de nouveau, on fait encore un nouvel essai et ainsi de suite, jusqu'à ce qu'une goutte de la solution de ferrocyanure produise un *reflet brun rougeâtre*. On chauffe encore une ou deux minutes au bain-marie et on essaye de nouveau ; si maintenant la réaction finale se manifeste d'une manière évidente, l'expérience est terminée. Dans le cas contraire, il faut encore ajouter de la solution d'oxyde d'uranium, jusqu'à ce que la réaction persiste même après le chauffage.

Enfin, on lit les centimètres cubes de solution d'uranium employés. Ceux-ci, multipliés par 5 donnent en milligrammes la quantité de l'acide phosphorique contenu dans 50 c. c. d'urine.

Si par exemple on avait employé, jusqu'à l'apparition de la réaction finale, 22,5 c. c., $22{,}5 \times 5 = 112^{\text{milligr}},5 = 0^{\text{gr}},1125$ d'acide phosphorique étaient contenus dans les 50 c. c. d'urine, ce qui fait par conséquent $2^{\text{gr}},250$ d'acide phosphorique dans 1000 c. c. d'urine.

[Si l'on veut obtenir des résultats encore plus exacts, on précipite tout l'acide phosphorique de l'urine avec une solution de magnésie et l'on titre comme précédemment l'acide phosphorique contenu dans le précipité lavé[1].]

b. — Dosage de l'acide phosphorique combiné aux terres alcalines.

On mélange avec de l'ammoniaque, jusqu'à réaction nettement alcaline, 200 c. c. de l'urine filtrée, on laisse reposer pendant douze heures, on rassemble sur un petit filtre les phosphates terreux précipités, on les lave avec de l'eau ammoniacale, on perce le filtre, et à l'aide de la fiole à jet on fait tomber tout le précipité dans un gobelet de verre, puis on le dissout à chaud dans aussi peu d'acide acétique que possible, et, après avoir ajouté 5 c. c. de la solution d'acétate de soude et porté le volume exactement à 50 c. c., on titre avec la solution d'uranium comme il a été dit en *a*.

Les centimètres cubes de solution d'uranium employés, multipliés par 5, donnent en milligrammes la quantité de l'acide phosphorique qui se trouvait combiné aux terres alcalines dans les 200 c. c. d'urine.

Si l'on avait, par exemple, employé 10,5 c. c. de solution d'uranium jusqu'à la réaction finale, ce nombre correspondrait à $10{,}5 \times 5 = 52^{\text{milligr}},5$ d'acide phosphorique combiné aux terres alcalines dans 200 c. c. d'urine. Il y aurait par conséquent dans 1000 c. c. d'urine $0^{\text{gr}},2625$ d'acide phosphorique uni aux terres alcalines.

c. — Dosage de l'acide phosphorique combiné aux alcalis.

L'acide phosphorique uni aux alcalis s'obtient simplement par le calcul, après le dosage de l'acide phosphorique total et celui de l'acide phosphorique combiné avec les terres alcalines. La différence entre le premier et le dernier est évidemment égale à l'acide combiné aux alcalis.

Si, d'après les exemples donnés en *a* et en *b*, 1000 c. c. d'urine renferment :

1. Acide phosphorique total.	$2^{\text{gr}}.2500$
2. Acide phosphorique uni aux terres. .	0 .2625

L'acide phosphorique combiné aux alcalis est égal à $1^{\text{gr}}.9875$ dans 1000 c. c. d'urine.

[1] *Neubauer* et *Vogel*, De l'urine et des sédiments urinaires, traduit par *L. Gautier*, p. 211. Paris, 1870.

§ 155.

Différentes méthodes ont été indiquées pour le dosage de l'*acide sulfurique*, de la *chaux* et de la *magnésie*, ainsi que pour la séparation de ces deux derniers corps dans l'urine, sans incinération préalable de celle-ci [1]. Mais la plupart sont aussi compliquées, même plus compliquées et, dans tous les cas, moins exactes que le dosage de ces éléments dans la cendre de l'urine; mais ce dosage est effectué d'après les règles générales de l'*analyse inorganique quantitative*. Voyez *Fresenius*, *Traité d'analyse chimique quantitative*, §§ 132, 103 et 154.

[*Dosage approximatif de l'acide sulfurique.* — Lorsqu'on veut seulement savoir si la quantité de l'acide sulfurique contenu dans l'urine dépasse un certain chiffre ou lui est inférieure, on peut avoir recours au procédé suivant [2].

La quantité moyenne de l'acide sulfurique éliminé par jour est chez l'homme sain égale à 2 grammes environ. Le malade, dont on veut essayer l'urine, a émis, par exemple, en 24 heures 2,000 c. c. de ce liquide. Si cette urine contenait la proportion normale de 2 grammes, 100 c. c. renfermeraient $0^{gr},10$ d'acide sulfurique. On ajoute à 100 c. c., préalablement acidifiés, une quantité de chlorure de baryum égale à celle qui est nécessaire pour précipiter $0^{gr},05$ d'acide sulfurique, et l'on filtre. Si le liquide filtré n'est pas troublé par le chlorure de baryum, cela indique que le malade a séparé en 24 heures moins de 1 gramme d'acide sulfurique; que par conséquent l'excrétion de l'acide sulfurique est chez lui beaucoup diminuée. Mais si dans le liquide filtré le chlorure de baryum produit encore un trouble, on ajoute une nouvelle quantité du réactif correspondant à $0^{gr},05$ d'acide sulfurique. Si le chlorure de baryum trouble encore le liquide filtré, la proportion de l'acide sulfurique est plus grande que la normale. Ces déterminations approximatives, qui, dans beaucoup de circonstances, sont tout à fait suffisantes pour le médecin praticien, peuvent être effectuées en quelques minutes, et dans une clinique au lit du malade (*J. Vogel*).]

§ 156.

DOSAGE DE L'EAU ET DES SUBSTANCES SOLIDES.

Nous ne possédons pas, pour le dosage de l'eau et des substances solides, une méthode commode et en même temps exacte. Le procédé à suivre semblerait être le suivant : évaporer au bain-marie une quantité pesée d'urine et dessécher le résidu au bain d'air à 100°, jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de diminution de poids. Mais cette méthode donne des résultats peu exacts, parce que le résidu de l'urine est très-hygroscosique et retient l'eau opiniâtrément, et en outre pendant l'évaporation et la dessication, de petites quantités d'urée sont continuellement décomposées en acide carbonique et ammoniaque, sous l'influence du phosphate acide de soude de l'urine.

[1] Voyez *Neubauer* et *Vogel*, *loc. cit.*, pages 214 et 245.
[2] *Ibid.*, page 437.

Neubauer (De l'urine et des sédiments urinaires, page 175) a indiqué une méthode qui fait disparaître l'erreur occasionnée par le dégagement de l'ammoniaque, mais son exécution est très-compliquée.

On trouve approximativement et d'une manière suffisamment exacte pour la pratique, la richesse de l'urine en substances solides en procédant comme il suit : on détermine, en tenant compte de la température (voyez § 148, page 286), le poids spécifique de l'urine et l'on multiplie par le nombre 2,33[1] les deux derniers chiffres du poids spécifique calculé à trois décimales. Ce produit indique approximativement la quantité des substances solides contenues dans 1000 grammes d'urine.

Exemple du calcul :

Poids spécifique de l'urine : 1,026,

$$26 \times 2.33 = 60.88.$$

Il y a par conséquent dans 1,000 parties d'urine, 60,88 de matières solides,
et par suite, 939,12 d'eau.

§ 157.

DÉTERMINATION DU DEGRÉ D'ACIDITÉ DE L'URINE.

Dans certaines circonstances il peut être intéressant, au point de vue médical et physiologique, de savoir si l'acide libre de l'urine, ou, plus exactement, si les éléments qui occasionnent la réaction acide de l'urine augmentent ou diminuent.

Dans ce but, on ajoute goutte à goutte à une quantité d'urine exactement mesurée une *solution étendue de soude titrée*, jusqu'à ce qu'une goutte de l'urine déposée sur un papier de tournesol bleu sensible ne rougisse plus ce dernier, mais ne bleuisse pas le papier de tournesol rouge. Le volume de soude employé donne la mesure de l'acidité de l'urine ; il peut être exprimé en milligrammes d'acide oxalique (acide à l'aide duquel la solution de soude est ordinairement titrée).

Pratique de l'analyse.

On a besoin des objets suivants :

Une burette de *Mohr*, une solution titrée de soude suffisamment étendue et des papiers réactifs sensibles.

Une solution contenant 0gr,0031 de soude par centimètre cube est tout à fait convenable. Comme la *solution normale de soude* usitée dans les laboratoires contient 0gr,031 de soude par centimètre cube, il suffit pour obtenir la solution nécessaire pour l'objet qui nous occupe d'en décupler le volume par addition d'eau.

1 c.c. de lessive de soude correspond alors à 0gr,0063 = 6milligr,3 d'acide oxalique cristallisé.

[1] [*Bouchardat* et *Trapp* indiquent comme multiplicateur le nombre 2, qui pour les observations au lit du malade se recommande par sa simplicité, parce qu'il permet de faire très-facilement un calcul de tête].

On mesure exactement 100 c. c. d'urine dans un gobelet de verre, on remplit la burette jusqu'au zéro avec la solution de soude étendue, on place le gobelet de verre par-dessous, et, agitant l'urine, on fait couler goutte à goutte la liqueur titrée, jusqu'à ce qu'une goutte de l'urine ne rougisse plus le papier de tournesol bleu, mais ne bleuisse pas le papier de tournesol rouge. Le nombre des centimètres cubes de solution de soude employés, indique alors l'acidité de l'urine.

Si l'on a employé, par exemple, 12 c. c. de lessive de soude, ceux-ci correspondent à $12 \times 0{,}0063$ d'acide oxalique cristallisé; c'est-à-dire que 75 milligrammes d'acide oxalique produiraient la même acidité.

§ 158.

DOSAGE DE L'AZOTE TOTAL DE L'URINE.

La méthode repose sur le principe suivant : l'azote des substances organiques azotées, si ce corps n'y est pas contenu sous forme d'acide azotique ou de combinaisons nitrées est, lorsqu'on les chauffe avec de la *chaux sodée*, entièrement transformé en *ammoniaque*, qui peut être combinée avec un acide et alors dosée par la méthode pondérale sous forme de chlorure de platine et d'ammonium, ou déterminée volumétriquement.

a. — Méthode de Seegen.

On a besoin des liquides et des instruments suivants :

1° Un ballon en verre fort, d'environ 100 c. c. de capacité et dont le col a une longueur de 10 à 12 centimètres.

2° Un petit bain de sable.

3° Un appareil à azote de *Péligot.*

4° De la chaux sodée, comme celle qui sert pour le dosage de l'azote par l'analyse élémentaire.

5° De l'acide sulfurique normal; 1 c. c. = 0gr,0490 d'hydrate d'acide sulfurique.

6° Une solution normale de soude; 1 c. c. = 0gr,031 de soude.

Pratique de l'analyse.

Dans le ballon de verre, qui doit être parfaitement sec, on introduit de la chaux sodée en quantité telle que la substance s'élève à une hauteur de 1 centim. 1/2 au-dessus du fond du vase, que l'on met ensuite dans le bain de sable, en ayant soin de faire monter ce dernier aussi haut que possible. On entoure le col du ballon avec une feuille de laiton, et à l'aide d'une pipette on fait couler avec précaution sur la chaux sodée 5 c. c. d'urine, en ayant soin de ne pas mouiller le col du ballon; on ajoute une nouvelle quantité de chaux sodée, de manière que l'urine soit complètement absorbée et qu'il y en ait une couche sèche par-dessus; on ferme hermétiquement le ballon avec un bouchon en caoutchouc percé de deux trous, dont l'un reçoit un tube, qui descend dans la partie renflée du ballon

jusque dans le voisinage de la chaux sodée et dont l'extrémité supérieure est étirée en pointe et fermée à la lampe; dans l'autre trou se trouve un tube de verre deux fois recourbé à angle droit et uni à l'aide d'un tube de caoutchouc avec l'appareil à azote, qui contient exactement 20 c. c. d'acide sulfurique normal, que l'on y a introduit au moyen d'une pipette. La figure 106 représente l'appareil tel qu'il vient d'être décrit.

On chauffe avec la lampe à gaz de *Bunsen* jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de dégagement gazeux. On adapte ensuite sur l'extrémité ouverte de l'appareil à azote un tube de caoutchouc, on casse la pointe du tube de verre

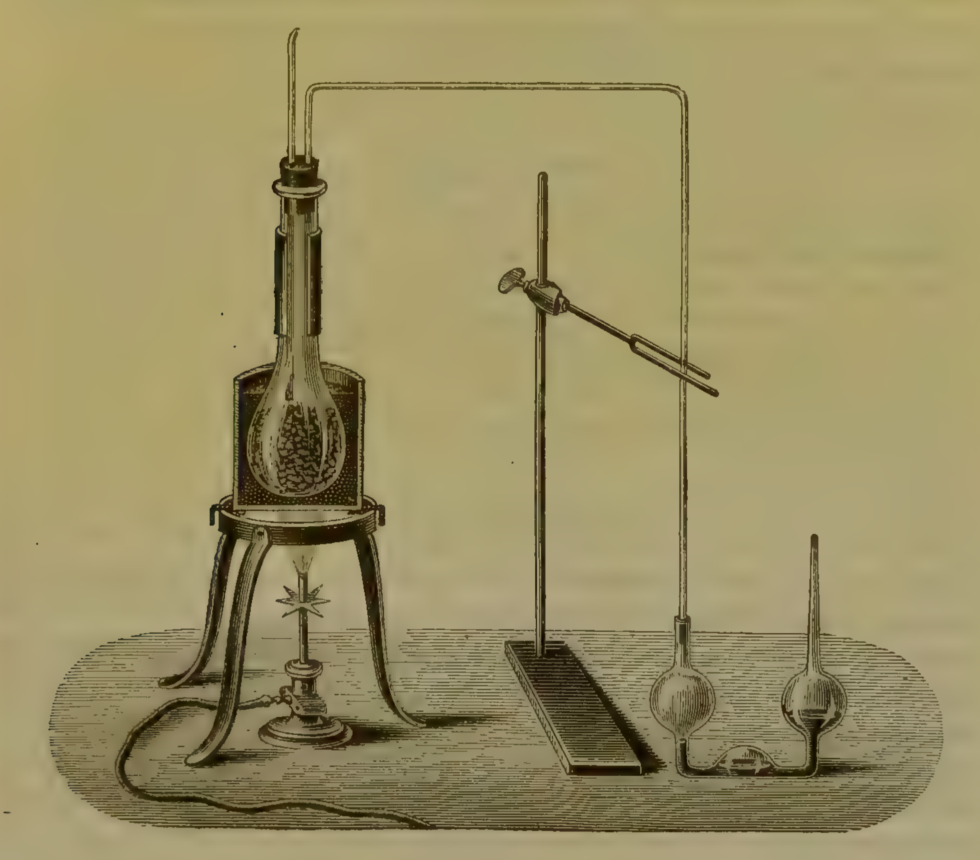


Fig. 106.

étiré, et l'on fait passer lentement et avec précaution, pendant deux ou trois minutes, un courant d'air à travers l'appareil, afin d'attirer toute l'ammoniaque dans l'appareil à azote. On enlève ce dernier, on vide son contenu aussi complétement que possible dans un gobelet de verre, on le lave une couple de fois avec de l'eau, et on titre avec la solution normale de soude de la manière suivante.

On colore faiblement en rouge l'acide sulfurique avec de la teinture de tournesol, et en agitant continuellement, on fait couler dans l'acide de la solution normale de soude contenue dans une burette de *Mohr*, jusqu'à ce que la coloration rouge du liquide passe au bleu d'une manière persistante. On

termine l'expérience en titrant les centimètres cubes de solution normale de soude employés. L'acide sulfurique normal et la solution normale de soude sont titrés de telle sorte que 1 c. c. de l'acide est exactement neutralisé par 1 c. c. de soude. 20 c c. d'acide exigent par conséquent jusqu'à saturation 20 c. c. de lessive de soude. Mais après l'expérience, une partie de l'acide est déjà saturée par de l'ammoniaque; aussi emploiera-t-on pour la saturation un nombre moindre de centimètres cubes de soude. La différence entre les centimètres cubes de soude employés précédemment et ceux employés après le dégagement de l'ammoniaque donne la quantité de l'acide saturé par l'ammoniaque, et par conséquent aussi la richesse en azote. Chaque centimètre cube de soude employé en moins correspond à 0gr,017 d'ammoniaque, et par suite à 0gr,014 d'azote.

Exemple du calcul.

Quantité d'urine émise en 24 heures, 1250 c. c.
Quantité d'urine employée pour l'expérience, 5 c. c.
Solution de soude employée après l'expérience, 11,3 c. c.
Solution de soude saturée par l'ammoniaque, 8,7 c. c.
1 c. c. de l'acide saturé par l'ammoniaque = 0gr,014 d'azote.
D'où $8,7 \times 0,014 = 0^{gr},1218$ d'azote pour 5 c. c. d'urine.

$$\frac{0,1218 \times 1250}{5} = 30^{gr},45$$ d'azote éliminé en 24 heures.

b. Méthode de Voit.

En principe, c'est la même méthode que celle qui vient d'être décrite, mais elle est essentiellement différente dans son exécution.

Dans une petite capsule de porcelaine plate d'environ 8 centimètres de diamètre, et que l'on ferme hermétiquement avec une plaque de verre, on verse du sable quartzeux fin calciné, et l'on pèse le tout. Avec une pipette, on fait ensuite couler 5 c. c. d'urine sur le sable, qui doit être en quantité suffisante pour absorber toute l'urine, et pour contrôler la mensuration on pèse de nouveau. On porte alors la capsule non couverte sous le récipient de la machine pneumatique, on fait le vide et on laisse la capsule dans le récipient jusqu'à ce que la masse sèche puisse se détacher facilement des parois de la capsule. On mélange ensuite la poudre complétement desséchée avec de la chaux sodée, et on brûle dans un tube à combustion court, muni d'un appareil à azote. On combine l'ammoniaque mise en liberté avec de l'acide chlorhydrique, et on la dose sous forme de chlorure de platine et d'ammonium, ou bien on la recueille comme précédemment dans de l'acide sulfurique titré, et on titre avec une solution normale de soude. L'opération se fait par conséquent exactement comme le dosage de l'azote par l'analyse élémentaire, d'après le procédé de *Will* et *Varrentrapp*, et pour cette raison nous renvoyons pour les détails de l'opération au *Traité d'analyse chimique quantitative* de *Fresenius*, § 186.

B. *Dosage des éléments anormaux de l'urine.*

Il n'y a que les suivants qui puissent être dosés avec quelque exactitude.

§ 159.

DOSAGE DE L'ALBUMINE.

a. *Par la méthode pondérale.*

1. *Dosage par l'action de la chaleur.* — Le principe sur lequel repose ce procédé est le suivant : lorsqu'on chauffe à l'ébullition une solution d'albumine, celle-ci se sépare complétement à l'état coagulé.

Dans un gobelet de verre suffisamment grand, contenant au moins le double du volume de liquide sur lequel on opère, on introduit avec une pipette, suivant que la richesse de l'urine en albumine est plus ou moins grande, 20, 50 ou 100 c. c. de l'urine préalablement filtrée, et on chauffe avec précaution en agitant bien sur une petite lampe à gaz ou à alcool. Aussitôt que l'urine commence à se troubler, ce qui a lieu un peu avant que l'on ait atteint le point d'ébullition, on y projette à l'aide d'une baguette de verre une couple de gouttes d'acide acétique, et immédiatement on voit apparaître de gros flocons d'albumine coagulée. Mais il faut avoir soin d'éviter un excès d'acide, parce qu'autrement une partie de l'albumine se dissout dans l'acide en excès, et échappe par suite au dosage. Deux ou trois gouttes de l'acide sont généralement suffisantes. On peut aussi, *avant* de chauffer, mélanger l'urine avec un peu d'acide acétique, mais il faut alors prendre encore plus de précautions, parce que si l'on a ajouté trop d'acide, il ne se produit plus de coagulation par la chaleur. Lorsque l'urine a une réaction acide, l'addition de l'acide acétique n'est pas précisément nécessaire, mais dans tous les cas, la coagulation complète et en gros flocons est beaucoup favorisée par cet acide. Pendant le chauffage, il faut prendre soin que l'urine, qui mousse facilement, ne déborde pas et ne brûle pas, ce à quoi on arrive en retirant fréquemment le vase du feu et en agitant. Pour la même raison, on doit éviter d'employer un vase trop petit.

Lorsque l'albumine s'est bien séparée, on la porte sur un filtre desséché à 110° et pesé avec les précautions nécessaires (*voy.* § 8) ; on la lave d'abord avec de l'eau chaude, puis avec de l'alcool, on comprime doucement le filtre avec le précipité entre plusieurs couches de papier buvard, et on le dépose dans l'exsiccateur à filtres. On dessèche à 100° au bain d'air, jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de diminution de poids. En retranchant le poids du filtre et celui de l'exsiccateur, on obtient le poids de l'albumine.

Le dosage est plus exact lorsqu'on emploie un filtre desséché à 110°, dont la teneur en cendre est connue. Dans ce cas, on brûle dans une petite capsule de platine pesée le filtre avec le coagulum, une fois la pesée effectuée,

on pèse la cendre, et en retranchant la cendre obtenue et la cendre du filtre, on connaît le poids de l'albumine privée de cendre.

Lorsqu'on possède une pompe aérohydrique ou un appareil produisant un effet analogue, le lavage du coagulum albumineux est terminé en peu de temps avec de petites quantités de liquide, et la dessiccation est aussi beaucoup favorisée.

Si l'urine est assez riche en albumine pour se prendre en une gelée épaisse lorsqu'on en fait l'essai qualitatif, il faut avant l'ébullition l'étendre avec une certaine quantité d'eau. Il faut aussi dans ce cas ne prendre qu'une petite quantité d'urine, 20 ou 30 c. c. seulement.

Exemple du calcul.

L'appareil exsiccateur avec le filtre desséché à 110° pesait. . .	19gr.253
L'appareil exsiccateur avec le filtre et l'albumine desséchés à 110° pesait.	19 .852
Différence = albumine.	0gr.599

Quantité d'urine employée 30 c. c.

D'où $\frac{0.599 \times 1000}{50}$ = 11gr.98 d'albumine dans 1000 c. c. d'urine.

[2. *Dosage par l'acide phénique.* — *Méhu* coagule l'albumine, non par la chaleur, mais par une solution d'*acide phénique* ainsi composée :

Acide phénique cristallisé.	1 partie en poids.
Acide acétique du commerce.	1 —
Alcool à 90°.	2 —

On prend 100 grammes d'urine albumineuse, rendue légèrement acide à l'aide de quelques gouttes d'acide acétique ; on y ajoute 2 c. c. d'acide azotique, on agite, puis on y verse à l'aide d'une pipette 10 c. c. de la solution précédente. On agite bien, pour diviser le précipité floconneux d'albumine, que l'on jette sur un petit filtre desséché et pesé. Le liquide s'écoule rapidement ; quand il ne reste plus ni liquide ni précipité à rassembler sur le filtre, on laisse égoutter, puis on lave le filtre avec de l'eau phéniquée bouillante contenant 1 pour 100 d'acide phénique. On dessèche le filtre et son contenu à 110°, on le pèse entre deux verres de montre, après l'avoir laissé refroidir dans l'exsiccateur. Du poids total on retranche le poids du filtre et celui des deux verres de montre, et l'on obtient le poids de l'albumine.

Ce procédé donne d'excellents résultats ; en opérant comme il vient d'être dit, la liqueur filtre si rapidement que l'on n'a pas à craindre qu'il se précipite de l'acide urique, qui viendrait ajouter son poids à celui de l'albumine.

La présence d'une quantité considérable de substances minérales dans les liquides albumineux, ne gêne en rien l'application de ce procédé. Le sucre de diabète n'apporte aucune entrave au dosage de l'albumine par cette méthode. Bien au contraire, quand les liquides albumineux sont très-chargés de sels, la solution phénique n'a pas besoin d'être aidée par l'acide azotique (*Méhu*).]

b. Dosage de l'albumine par le polarimètre.

Pour doser l'albumine par voie optique, un polarimètre de *Ventzke-Soleil* est nécessaire, mais il faut que l'urine soit parfaitement claire et transparente ou seulement peu colorée, parce que autrement il se produit une absorption de lumière telle qu'il est très-difficile, sinon impossible, de disposer l'appareil de manière à obtenir la même coloration dans les deux moitiés du champ visuel. Dans ce dernier cas, cette méthode ne peut pas évidemment être employée. Si, au contraire, on se trouve dans des conditions favorables et si l'urine ne renferme pas d'autres substances polarisantes, on procède comme il suit :

On dispose l'appareil sur un support convenable, et par derrière on pose une lampe à pétrole ou à gaz, de manière qu'elle envoie sa lumière dans l'appareil ; on place le zéro de façon que les deux moitiés du champ visuel offrent exactement la teinte de passage, et l'on met en place le tube de 2 décimètres rempli avec l'urine et ne contenant pas de bulles d'air. On regarde maintenant du côté de la flamme, et en tournant le compensateur, on fait en sorte que les deux moitiés du champ visuel, qui maintenant n'ont pas la même couleur, soient colorées également. On lit alors la déviation sur l'échelle et le vernier. Le nombre des divisions divisé par 2 donne en grammes la richesse en albumine pour 100 c. c. d'urine.

Si l'on a employé un tube de 1 décimètre, chaque division donne immédiatement la richesse centésimale de l'urine en albumine.

c. — Dosage de l'albumine par la méthode des dépôts.

[Le dosage de l'albumine par les pesées, qui est le seul réellement exact, est une opération longue, délicate et qui demande beaucoup d'habitude des manipulations chimiques, aussi ne peut-elle convenir, lorsqu'il s'agit de recherches cliniques journalières. La méthode suivante, due à *Esbach*, est au contraire d'une grande simplicité et n'exige que fort peu de temps pour son exécution, tout en donnant des résultats suffisamment exacts pour la clinique.

Esbach traite à froid, dans un tube de verre gradué, l'urine albumineuse par une solution d'*acide picrique*, et après avoir laissé le coagulum se déposer pendant un certain temps, il lit sur le tube la hauteur à laquelle il s'élève. Comme la graduation exprime directement des grammes, on connaît immédiatement la richesse de l'urine en albumine.

Pour préparer le *réactif* nécessaire pour le dosage de l'albumine par cette méthode, on mélange 950 c. c. d'une solution d'acide picrique contenant par litre 10 grammes de ce corps avec 50 c. c. d'acide acétique d'une densité de 1,067, on agite bien et on laisse déposer.

La coagulation de l'albumine s'opère dans des tubes de verre de 15 centimètres de hauteur et de 15 millimètres 1/2 de diamètre intérieur ; au-dessus de l'échelle des grammes, dont ces tubes sont munis, se trouve un trait marqué U ; c'est jusqu'à ce niveau que l'urine doit être versée ; plus haut se trouve un dernier trait marqué R, qui indique où doit s'arrêter le réactif[1].

[1] On peut se procurer ces tubes chez M. *Brewer*, 43, rue Saint-André-des-Arts, à Paris.

Voici maintenant comment on pratique le dosage. On commence par prendre la densité de l'urine; on étend celle-ci avec de l'eau, si la densité dépasse 1,006 ou 1,008, et on note la quantité d'eau ajoutée. Si l'urine n'est pas acide au papier de tournesol, on y ajoute *une ou deux gouttes* d'acide acétique. Cette addition d'acide ou d'eau doit être faite dans un verre en remuant avec l'agitateur, afin que, s'il se produit de l'acide carbonique, celui-ci se dégage facilement. On verse alors l'urine doucement, jusqu'à la lettre U, en se guidant sur la ligne inférieure du ménisque. Si l'on a dépassé le but, on enlève l'excès à l'aide d'un gros agitateur de verre, puis on verse le réactif acéto-picrique jusqu'au trait R. A ce moment on bouche le tube avec le pouce et on le retourne complétement dix fois de suite. Il ne faut pas agiter, mais simplement mélanger intimement les liquides, par des voyages alternatifs d'un bout à l'autre du tube. Cela fait, on met le tube sur un support, et le lendemain, à peu près à la même heure, au moment de faire l'analyse quotidienne, on lit le niveau sur le tube, et l'on obtient ainsi le nombre de grammes d'albumine par litre. Si l'urine a été étendue d'eau à cause de sa densité, on en tient compte en doublant, triplant, etc., le chiffre obtenu par la lecture.]

§ 160.

MODIFICATIONS QUE NÉCESSITE LE DOSAGE DES ÉLÉMENTS NORMAUX DE L'URINE, LORSQUE CELLE-CI RENFERME DE L'ALBUMINE.

Les méthodes de dosage de l'*urée*, de l'*acide urique*, du *chlorure de sodium* et de l'*acide phosphorique*, indiquées dans les §§ 149, 150, 153 et 154, rendent nécessaire l'éliminination préalable de l'albumine, et dans ce but on coagule cette substance, en procédant exactement comme il est dit dans le § 159. On filtre le coagulum, en employant pour cela la pompe aérohydrique ou l'appareil à deux flacons (§ 3, fig. 2). Le liquide est alors éliminé du coagulum si complétement que, sans laver celui-ci, on peut se servir immédiatement du liquide filtré pour les dosages indiqués, et ceux-ci sont exécutés exactement comme il est dit dans les paragraphes mentionnés.

Si l'on n'a pas à sa disposition les appareils dont il vient d'être question, on lave le coagulum avec aussi peu d'eau que possible, jusqu'à ce que le volume du liquide filtré soit égal à celui de l'urine pris pour l'analyse. Si l'on a pris, par exemple, 100 c. c. d'urine, on lave le coagulum jusqu'à ce que le liquide filtré et l'eau de lavage forment un volume de 100 c. c.

§ 161.

DOSAGE DU SUCRE DANS L'URINE.

a. — Dosage par fermentation.

Cette méthode repose sur la propriété que possède le sucre de raisin (sucre de diabète, glucose), en solution aqueuse, de se dédoubler sous l'influence d'un ferment à une température moyenne en *alcool* et *acide carbonique*, d'après l'équation suivante : $C^{12}H^{12}O^{12} = 2\,(C^4H^6O^2) + 2\,(C^2O^4)$.

Pratique de l'analyse.

Dans le petit ballon A de l'appareil alcalimétrique de *Will* et *Frésenius* (fig. 107, voy. § 64) on pèse 30 ou 40 grammes d'urine (ou on en mesure à l'aide d'une pipette un nombre égal de centimètres cubes); on remplit au tiers le petit ballon B avec de l'acide sulfurique concentré, et on ajoute ensuite à l'urine du ballon A un peu de levûre de bière bien lavée, puis une couple de gouttes d'acide tartrique; on ferme hermétiquement l'appareil, on le pèse exactement et on l'abandonne à lui-même à une température de 15 à 30° (dans une couveuse, par exemple). Lorsque la fermentation est terminée, on fait passer à travers l'appareil de l'air atmosphérique en aspirant à l'aide d'une pipette ou d'un tube de caoutchouc, jusqu'à ce que l'air n'ait plus le goût de l'acide carbonique, et l'on pèse de nouveau. La perte de poids éprouvée par l'appareil est égale au poids de l'acide carbonique formé par la fermentation. 100 parties de sucre anhydre correspondent à 48,89 parties d'acide carbonique, ou 100 parties d'acide carbonique à 204,54 parties de sucre. La méthode est d'une exécution facile, mais elle est sujette à diverses causes d'erreur.

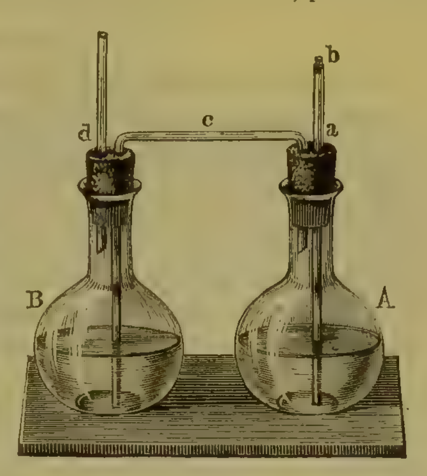


Fig. 107.

Exemple du calcul.

Le ballon A avec l'urine pesait.	58gr.54
Le ballon seul.	23 .32
Urine.	35gr.22
Tout l'appareil pesait avant la fermentation.	134gr.820
Après la fermentation.	134. 033
Différence	0gr.787 = acide carbonique.

48,89 d'acide carbonique correspondent à 100 parties de sucre, par conséquent :

48.89 : 100 = 0.787 : x = 1gr.609 de sucre dans 35gr.22 d'urine.

Dans 1000 parties d'urine, il y aura par conséquent :

$$\frac{1.609 \times 1000}{35.22} = 45^{gr}.68 \text{ de sucre.}$$

b. — Dosage volumétrique du sucre au moyen d'une solution alcaline d'oxyde de cuivre, d'après Fehling.

Lorsqu'on chauffe du sucre de raisin avec une solution alcaline de bioxyde de cuivre, tout le cuivre se précipite sous forme de protoxyde rouge; 180 parties (1 équiv.) de sucre de raisin précipitent le cuivre de 1247,5

parties (= 10 équiv.) de sulfate de cuivre. Si l'on réduit un volume déterminé d'une solution alcaline de cuivre (*liqueur de Fehling*), dont la richesse en réactif est exactement connue, et qui est réduite exactement par une quantité de sucre de raisin facile à calculer, par une solution de sucre de raisin d'une richesse inconnue, on trouve cette dernière par un simple calcul avec les centimètres cubes de solution de sucre employés pour la réduction.

Pratique de l'analyse.

On a besoin du réactif et des instruments suivants :

1° Une solution de cuivre de *Fehling;* c'est une solution alcaline de sulfate de cuivre, dont 10 c. c.sont exactement réduits par 0gr,05 de sucre de raisin. Cette liqueur ne convient pour l'expérience que lorsqu'un échantillon bouilli et abandonné à lui-même pendant environ une 1/2 heure ne laisse pas précipiter de protoxyde de cuivre. On doit toujours se servir d'une solution préparée aussi récemment que possible. Sa préparation est indiquée dans l'appendice.

2° Une éprouvette graduée, une pipette jaugée de 10 c. c., et une burette de *Mohr* ou de *Gay-Lussac*, voyez § 10, figures 22 et 24.

Lorsque le poids spécifique de l'urine et l'essai qualitatif indiquent que celle-ci est très-riche en sucre, il faut d'abord l'étendre de 10 ou même de 20 fois son poids d'eau. On commence par une addition de 10 volumes d'eau, et ce n'est que si quelques gouttes du liquide ainsi dilué réduisent complétement la liqueur de *Fehling* que l'on emploie l'urine étendue de 20 volumes d'eau. On procède à l'analyse de la manière suivante :

A l'aide d'une pipette on fait couler 10 c. c. dans une éprouvette graduée, et l'on étend avec de l'eau de manière à avoir un volume total de 100 c. c.

Dans une deuxième éprouvette on étend 10 autres centimètres cubes d'urine à 200 c. c.

Avec une pipette jaugée, on verse exactement 10 c. c. de liqueur de *Fehling* dans un petit ballon à large col, on ajoute 30 ou 40 c. c. d'eau, on chauffe avec une petite lampe jusqu'à ce que le liquide commence à bouillir, et maintenant, à l'aide d'une burette exactement remplie jusqu'au zéro avec l'urine étendue de 10 fois son volume d'eau, on ajoute l'urine avec précaution en la laissant couler goutte à goutte vers la fin de l'expérience, jusqu'à ce que la solution surnageant le protoxyde de cuivre rouge précipité, regardée par transparence, ne présente pas le moindre reflet bleu. A ce moment, la réduction est terminée. Pour contrôler l'expérience, on filtre deux petits échantillons de la solution dans de petits tubes, et l'on essaye l'un avec l'hydrogène sulfuré et l'autre avec le ferrocyanure de potassium. S'ils donnent tous deux la réaction du cuivre, il faut ajouter encore un peu d'urine.

On s'assure si l'on a ajouté trop d'urine, dans lequel cas le liquide est coloré en jaune, en faisant bouillir un échantillon filtré avec une solution de cuivre. Si l'on voit apparaître un reflet rougeâtre, on a ajouté trop de sucre, et il faut répéter l'expérience en procédant avec beaucoup de précautions.

Si les premières gouttes de l'urine étendue de 10 fois son volume d'eau ont terminé ou dépassé la réaction, on refait l'expérience avec de l'urine étendue de 20 volumes d'eau.

Mais lorsque l'urine ne renferme qu'une très-petite quantité de sucre, il peut être nécessaire de l'essayer à l'état naturel, sans addition d'eau.

Exemple du calcul :

On a employé de l'urine étendue de 10 fois son volume d'eau, pour la réduction complète de 10 c. c. de liqueur de *Fehling :*

11.5 c. c.

11,5 c. c. de l'urine étendue de 10 volumes d'eau contiennent par conséquent $0^{gr},05$ de sucre de raisin, 100 c. c. du même liquide ou 10 c. c. d'urine naturelle en contiennent donc :

$$\frac{0.05 \times 100}{11.5} = 0^{gr}.434$$

et par suite 1000 c. c. d'urine naturelle renferment $43^{gr},4$ de sucre.

Il suffit par conséquent, pour trouver la richesse de l'urine pour mille, de diviser 100×5 par les centimètres cubes employés, lorsque l'urine a été étendue de 10 volumes ; si la dilution a été portée à 20 fois, il faut diviser 200×5 par le nombre de centimètres cubes employés.

c. — *Dosage de sucre par le polarimètre.*

Si l'on veut doser le sucre par le polarimètre, il ne faut pas que l'urine renferme d'autres substances actives au point de vue optique, ou bien si elle en contient, il est nécessaire de commencer par les éliminer ; il faut en outre que l'urine soit limpide et d'une couleur pas trop foncée ; l'urine diabétique est du reste presque toujours assez pâle.

Si l'on se sert du saccharimètre de *Ventzke-Soleil*, on procède exactement comme pour le dosage de l'albumine. On remplit d'abord le tube de 2 décimètres avec l'urine filtrée, et après avoir rendu semblable la teinte de passage dans les deux moitiés de la double plaque, on lit sur l'échelle et le vernier la déviation en degrés. Avec le tube de 2 décimètres on obtient la richesse centésimale de l'urine en sucre en divisant par 2 le nombre des degrés ; avec un tube de 1 décimètre, l'échelle et le vernier donnent immédiatement en grammes la richesse de l'urine en sucre pour 100 c. c. d'urine.

A l'aide du polarimètre, plus simple et moins cher, de *Mitscherlich* (fig. 108, voyez § 15), on peut aussi, s'il est muni d'une double plaque, déterminer la teneur de l'urine en sucre, en se plaçant également dans les conditions indiquées précédemment.

On dispose le polarimètre sur un support convenable, de manière que la lumière d'une lampe à pétrole ou à gaz, placée immédiatement derrière l'appareil, se dirige exactement dans l'axe de celui-ci, après avoir traversé l'orifice dont la cheminée en tôle est munie latéralement ; on place

l'index sur le zéro de la graduation du cercle et l'on regarde si les deux moitiés du champ visuel de la double plaque offrent la même teinte de passage. Si cela est, l'appareil est bien disposé; dans le cas contraire, on fait

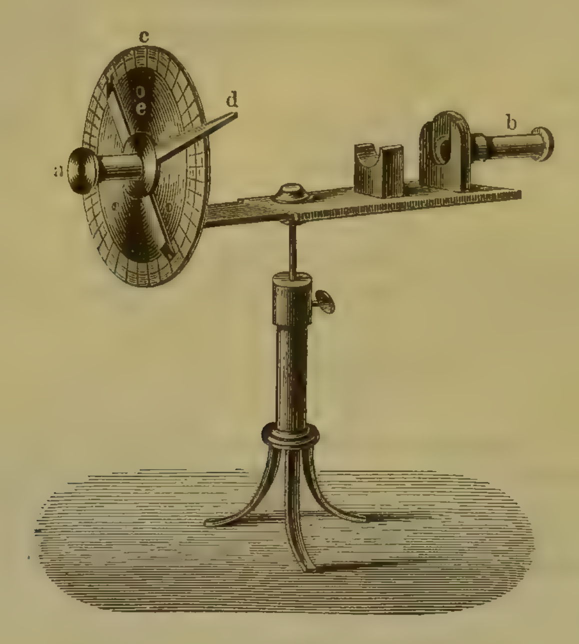


Fig. 108.

tourner le nicol *b*, à l'aide de la petite vis *f*, jusqu'à ce qu'on ait obtenu une complète égalité de coloration dans les deux moitiés du champ visuel. Maintenant on introduit l'urine, préalablement filtrée, dans le tube par l'ajutage dont il est muni (fig. 109), en ayant soin qu'on ne puisse voir aucune bulle d'air, lorsqu'on regarde à travers le tube; on met celui-ci en place, et on regarde du côté de la flamme. Si l'urine renferme du sucre, les deux moitiés du champ visuel paraissent inégalement colorées, et, pour rétablir l'égalité de coloration, il faut tourner l'index vers la droite à l'aide de la manivelle *d* (fig. 108). Il est bon, lorsqu'on croit avoir atteint l'égalité de coloration, de tourner encore un peu, puis de revenir à la première position. Avec un peu d'exercice, et si l'on a le sentiment des couleurs suffisamment développé, on acquiert bientôt la sûreté nécessaire et l'on obtient des résultats presque aussi exacts qu'avec le saccharimètre. Il est aussi convenable d'exécuter l'observation aussi rapidement que possible, parce que pour les nuances délicates l'acuité de la vision s'affaiblit promptement. Enfin on lit sur le cercle le nombre des degrés de la déviation. Lorsqu'on emploie un tube de 1 décimètre, les degrés donnent approximativement en grammes la richesse en sucre pour 100 c. c. d'urine. Si l'on s'est servi d'un tube de 2 décimètres, il faut, pour obtenir le même résultat, diviser par 2 le



Fig. 109.

nombre des degrés. On trouve exactement la richesse en sucre d'après la formule $x = \frac{100 \times a}{54}$, dans laquelle x est la richesse cherchée, a la rotation avec un tube de 1 décimètre de long, et 54 le pouvoir rotatoire spécifique du sucre de raisin.

Les appareils de *Mitscherlich* sans double plaque, et notamment ceux qui sont disposés pour la lumière rouge, sont moins convenables pour ces déterminations, et ils donnent lieu facilement à des erreurs très-considérables.

Si l'urine à analyser est trop foncée, on peut la décolorer par le charbon animal. On comprend de soi-même que l'on doit toujours opérer avec l'urine fraîche.

[*d. Dosage approximatif du sucre dans l'urine, d'après Bouchardat.* — La présence du sucre dans l'urine ayant été préalablement constatée à l'aide des réactions indiquées précédemment (§ 140.2), on peut en déterminer approximativement la quantité en prenant, à l'aide de l'uromètre, la densité de l'urine et mesurant la quantité de ce liquide émise en un temps déterminé. Il suffit pour cela de multiplier par 2 les chiffres supérieurs à 1000 indiqués par l'uromètre et le produit ainsi obtenu par le nombre de litres d'urine.

Admettons que la quantité d'urine rendue en 24 heures soit égale à 4 litres et la densité à 1,036 à la température de 15° (pour laquelle l'instrument est construit). Nous avons donc $36 \times 2 \times 4 = 288$ grammes, qui représentent la quantité totale des matières fixes, contenues dans les 4 litres de l'urine essayée (voy. § 156, p. 317); pour connaître la quantité approximative du sucre éliminé en 24 heures, il faut maintenant retrancher de 288 grammes les 50 grammes qui, d'après *Bouchardat*, représentent la quantité moyenne des matières fixes contenues dans les urines de 24 heures d'un homme en santé : $288 - 50 = 238$. Il y a par conséquent dans les 4 litres de l'urine en question 238 grammes de sucre (= 59gr,5 par litre).

Si la détermination de la densité de l'urine se fait à une température inférieure ou supérieure à 15°, il faut corriger le degré lu sur l'uromètre, d'après les tables suivantes données par *Bouchardat :*

RETRANCHER DU DEGRÉ ARÉOMÉTRIQUE OBTENU :

TEMPÉRATURE.		TEMPÉRATURE.	
0. . .	1.5	8. . .	1.0
1. . .	1.5	9. . .	0.9
2. . .	1.5	10. . .	0.8
3. . .	1.3	11. . .	0.7
4. . .	1.5	12. . .	0.6
5. . .	1.5	13. . .	0.4
6. . .	1.2	14. . .	0.2
7. . .	1.1	15. . .	0.0

AJOUTER AU DEGRÉ ARÉOMÉTRIQUE OBTENU :

TEMPÉRATURE.		TEMPÉRATURE.	
15. . .	0.0	26. . .	2.5
16. . .	0.2	27. . .	2.8
17. . .	0.4	28. . .	3.1
18. . .	0.6	29. . .	3.4
19. . .	0.8	30. . .	3.7
20. . .	1.0	31. . .	4.0
21. . .	1.2	32. . .	4.3
22. . .	1.4	33. . .	4.7
23. . .	1.6	34. . .	5.1
24. . .	1.9	35. . .	5.5
25. . .	2.2		

Modifications que nécessite le dosage du sucre dans l'urine, lorsque celle-ci renferme de l'albumine.

Lorsque l'urine contient en même temps que du sucre de l'albumine, celle-ci doit être préalablement éliminée, quelle que soit celle des méthodes indi-

quées que l'on emploie pour le dosage du sucre. L'élimination de l'albumine peut être faite par coagulation, en procédant exactement comme il est dit § 159.

§ 162.

MODIFICATIONS QUE NÉCESSITE LE DOSAGE DES ÉLÉMENTS NORMAUX DE L'URINE, LORSQUE CELLE-CI CONTIENT DU SUCRE.

Le dosage de l'urée par la méthode de *Bunsen* (§ 149.*b*) ainsi que celui de la créatinine (§ 151) sont les seuls qui soient influencés par la présence du sucre dans l'urine. Aussi doit-on dans ce cas, lorsqu'on veut doser l'urée, éviter de se servir de la méthode de *Bunsen*, et, relativement au dosage de la créatinine, on procède comme il suit :

500 c. c. de l'urine sont mélangés avec de la levûre de bière fraîche et abandonnés à fermentation dans un lieu moderément chaud. Lorsque la fermentation est terminée, on ajoute un mélange de lait de chaux et de chlorure de calcium et l'on filtre après deux heures de repos. On évapore ensuite au bain-marie le liquide filtré à consistance d'un sirop épais et l'on procède pour le reste d'après le § 151.

§ 163.

DOSAGE DE L'AMMONIAQUE.

a. — A l'aide du chlorure de platine.

Avec du chlorure de platine, on mélange 20 ou 30 grammes d'urine, que l'on a pesés dans une éprouvette tarée, et on ajoute trois volumes d'un mélange d'alcool et d'éther. Il se forme peu à peu un précipité, qui augmente pendant vingt-quatre ou trente-six heures. Lorsqu'on remarque que le précipité n'augmente plus, on le sépare par le filtre, on le lave complétement avec de l'alcool éthéré, on le dessèche et on le calcine dans un creuset de platine (qui doit être couvert au commencement de l'opération) ; on épuise ensuite entièrement le résidu avec de l'acide chlorhydrique étendu. Ce qui ne se dissout pas est du platine, dont le poids correspond à la richesse de l'urine en potasse et en ammoniaque ; on le rassemble sur un filtre dont la teneur en cendre est connue, on le dessèche, on le calcine dans un creuset de platine et on le pèse.

L'extrait chlorhydrique avec l'eau de lavage contient les sulfates et les phosphates, s'il y en avait, et le chlorure de potassium. On l'évapore au bain-marie, on précipite par le chlorure de platine, on ajoute un mélange d'alcool et d'éther, on porte sur un filtre le précipité formé, qui contient toute la potasse sous forme de chlorure de platine et de potassium, on lave avec un mélange d'alcool et d'éther, on dessèche, on calcine comme précédemment, on épuise par l'acide chlorhydrique, on rassemble le résidu de platine sur un filtre, dont on connaît la teneur en cendre, on dessèche, on

calcine et on pèse. Le platine obtenu correspond à la potasse de l'urine ; si on le retranche du poids trouvé précédemment pour la potasse et l'ammoniaque, on obtient le poids de platine qui correspond à l'ammoniaque de l'urine.

100 parties de platine correspondent à 17,24 parties d'ammoniaque.

Exemple du calcul.

Vase avec l'urine.	98gr.21
Vase seul.	68 .01
	30gr.20 = urine.

Cendre du filtre 0gr.0018.
Creuset de platine 18gr.356.

Creuset de platine avec platine et cendre du filtre.	18gr.5558
Cendre du filtre et creuset :	18 .3578
	0gr.1980 = platine correspondant à la potasse et à l'ammoniaque.

L'extrait chlorhydrique précipité par le chlorure de platine, etc., a donné les nombres suivants :

Cendre du filtre.	0gr.0018	
Creuset de platine.	18 .3560	
Ensemble.	18gr.3578	
Creuset de platine avec cendre et platine.		18gr.4908
Creuset avec cendre.		18 .3578
		0gr.1330 = platine correspondant à la potasse.
Platine correspondant à la potasse et à l'ammoniaque.		0gr.198
Platine correspondant à la potasse *seule*.		0 .133
Il reste.		0gr.065 pour la platine correspondant à l'ammoniaque.

100 parties de platine correspondent à 17,24 parties d'ammoniaque, par conséquent :

$$100 : 17.24 = 0.065 : x = 0^{gr}.0112 \text{ d'ammoniaque.}$$

En outre :

$$30.20 \text{ (urine)} : 0.0112 = 1000 : x = 0.371.$$

Par conséquent 1000 grammes d'urine renferment 0gr.371 d'ammoniaque.

b. — Dosage de l'ammoniaque d'après Schlösing et Neubauer.

Le principe de cette méthode est très-simple : l'ammoniaque libre est complétement absorbée par l'acide sulfurique dans un espace clos. D'après cela, si dans un pareil espace on place de l'acide sulfurique, dont le titre (c'est-à-dire la richesse dans un volume déterminé) est exactement déterminé, et une quantité pesée ou mesurée d'urine mélangée avec un lait de chaux, l'ammoniaque de l'urine se volatilise assez rapidement et complétement, et elle est absorbée par l'acide sulfurique. Si ensuite on titre l'acide sulfurique avec une solution de soude, on emploiera de celle-ci pour la sa-

turation autant de centimètres cubes en moins qu'il en a été déjà saturé par l'ammoniaque. La différence dans le nombre des centimètres cubes employés pour la saturation donne la richesse en ammoniaque, si l'on remplace la valeur de la soude par celle de l'ammoniaque.

La méthode est commode dans son exécution, mais elle est sujette à une source d'erreur, qui vient de ce que, d'après les recherches de *Brücke*, le lait de chaux dégage aussi un peu d'ammoniaque des solutions d'urée pure, par suite de la décomposition de celle-ci.

Pratique de l'analyse.

On a besoin des liquides et des appareils suivants :

1. De l'acide sulfurique normal ; 1 c. c. = 0gr049 d'hydrate d'acide sulfurique.
2. Une solution normale de soude ; 1 c. c. = 0gr,031 de soude.
   1 c. c. du premier liquide est exactement saturé par 1 c. c. du second.
3. De la teinture de tournesol.
4. Une burette et des pipettes.
5. L'appareil représenté par la figure 110.

L'appareil, dont la figure 110 indique la disposition, se compose d'une plaque de verre dépoli *a*, sur laquelle on pose une cloche de verre *b*, dont les bords sont rodés et enduits de suif, de manière à avoir un espace hermétiquement clos. Le vase de verre *c* contient 10 c. c. d'acide sulfurique normal exactement mesurés avec une pipette ; dans le vase supérieur *d*, qui repose sur un triangle de verre, en verse 20 c. c. d'urine mélangée avec environ 10 c. c. de lait de chaux. Le lait de chaux ne doit être ajouté qu'immédiatement avant la mise en place de la cloche.

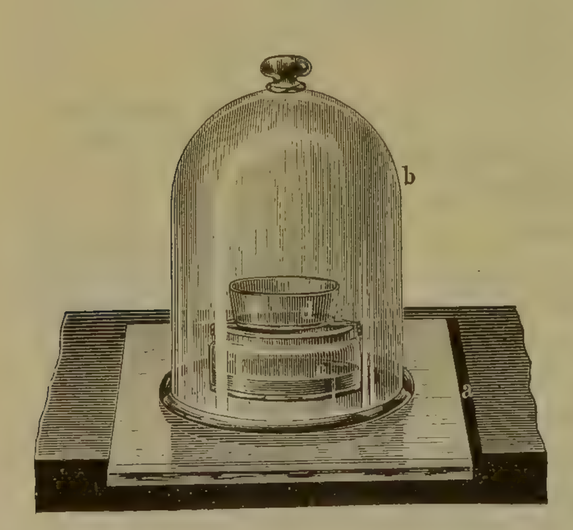


Fig. 110.

On abandonne le tout pendant quarante-huit heures, et on titre ensuite l'acide sulfurique avec la solution normale de soude, en procédant exactement comme il est dit § 158, *a*, p. 319.

Chaque centimètre cube de soude employé en moins correspond à 0gr,017 d'ammoniaque pour la quantité d'urine employée dans l'expérience.

Si la différence s'élève par exemple à 3 c. c., il y a $3 \times 0{,}017 = 0^{gr},051$ d'ammoniaque dans 20 c. c. d'urine, ce qui fait pour 1000 c. c. d'urine :

$$\frac{0{,}051 \times 1000}{20} = 2^{gr},55 \text{ d'ammoniaque.}$$

§ 164.

DOSAGE DE LA QUININE DANS L'URINE, A LA SUITE DE L'EMPLOI DE CETTE SUBSTANCE COMME MÉDICAMENT.

Dans certaines circonstances, il peut être intéressant pour le médecin de suivre exactement, dans les traitements par la quinine, l'élimination de ce corps, et notamment de constater si cette élimination augmente ou diminue. Dans les cas de ce genre, on pourra suivre la méthode suivante pour doser la quinine dans l'urine.

Cette méthode repose sur ce fait, que les alcaloïdes en général, la quinine notamment, sont complètement précipités de leurs solutions, même étendues, par l'*acide phosphomolybdique* (ainsi que par l'*acide phosphotungstique*), et les précipités sont extrêmement peu solubles dans l'eau ainsi que dans l'acide azotique étendu, et ils sont en outre décomposés par une solution étendue de soude avec séparation de l'alcaloïde.

Pratique de l'analyse.

On mélange 50 ou 100 c. c. de l'urine contenant de la quinine avec un peu d'acide azotique, et on ajoute ensuite une solution *d'acide phosphomolybdique*[1], tant qu'il se forme un précipité. On laisse reposer quelques heures (jusqu'à ce que le précipité se soit entièrement déposé), on décante le liquide clair qui surnage le précipité, on verse ce dernier sur un filtre sans plis aussi petit que possible, on le lave avec de l'eau contenant quelques gouttes d'acide phosphomolybdique, on perce le filtre, à l'aide d'une pipette à caoutchouc, on fait tomber tout le précipité dans un petit gobelet de verre en employant aussi peu d'eau que possible. On ajoute ensuite un peu de lessive de soude concentrée et on chauffe doucement, jusqu'à ce que la couleur, d'abord noir bleu, soit passée au jaune brunâtre et que le précipité de *quinine hydraté* soit d'un bleu pur. L'ammoniaque, la créatine et l'acide phosphomolybdique entrent en dissolution, tandis que la quinine hydratée : $C^{40}H^{24}Az^{2}O^{4}+6aq$ demeure séparée.

Si celle-ci contenait encore un peu du précipité non décomposé, on ajoute encore un peu de lessive de soude, mais en évitant autant que possible un

[1] On prépare comme il suit l'acide phosphomolybdique nécessaire pour la précipitation : on précipite une solution de molybdate d'ammoniaque par le phosphate de soude, on suspend dans l'eau le précipité bien lavé, et on le chauffe jusqu'à complète dissolution avec du carbonate de soude. On évapore la solution à siccité, et on calcine le résidu afin d'expulser entièrement l'ammoniaque. Si dans cette opération l'acide molybdique avait été partiellement réduit, on humecte le résidu de la calcination avec de l'acide azotique, et l'on chauffe de nouveau au rouge faible On chauffe ensuite avec de l'eau, on ajoute de l'acide azotique jusqu'à réaction fortement acide et l'on mélange le résidu sec avec 10 fois son poids d'eau. On filtre et on conserve le liquide parfaitement limpide et de couleur jaune d'or dans des flacons bien bouchés, que l'on préserve autant que possible contre l'action des vapeurs ammoniacales.

grand excès du réactif. On porte ensuite l'hydrate de quinine sur un filtre sans plis, desséché à 100° et pesé, on lave avec aussi peu d'eau que possible, mais complétement (la pompe aérohydrique ou l'appareil à deux flacons, figure 2, sont d'un emploi très-utile pour ce lavage, parce qu'ils permettent d'obtenir un lavage complet avec une très-petite quantité d'eau), on dessèche à 100° et on pèse. Cependant comme l'hydrate de quinine n'est pas du tout insoluble dans l'eau fortement alcaline, on retranche du poids trouvé 0gr,0056 par chaque quantité de 10 c. c. de liquide filtré et d'eau de lavage.

D'après ma propre expérience, cette méthode est peu exacte, mais elle me semble suffisante pour la pratique, lorsqu'il s'agit seulement de constater une augmentation ou une diminution dans la quantité de quinine éliminée.

On obtiendrait de meilleurs résultats en employant l'acide phosphotungstique ou l'acide phosphovanadique.

§ 165.

B. — Urine des animaux.

Nous nous bornerons à indiquer ce qu'il y a de plus essentiel à connaître sur l'urine des animaux, que l'on emploie pour les recherches physiologiques sur la métamorphose de la matière, etc.

a. — Urine des herbivores.

L'urine des *herbivores*, notamment celle du *bœuf*, du *cheval*, du *lapin* est généralement trouble et de couleur brunâtre ou jaunâtre ; son odeur est désagréable et sa réaction nettement *alcaline*. On a cependant observé avec certaines espèces de fourrages que l'urine de la vache offrait une réaction *acide* persistant pendant longtemps. L'urine de la chèvre se distingue d'une manière remarquable de celle des autres herbivores en ce que avec une alimentation composée de fourrages verts elle est toujours parfaitement limpide.

On a trouvé dans l'urine des herbivores les éléments suivants :

Urée, acide hippurique, *acide urique* (ce dernier a été aussi rencontré dans l'urine de la chèvre, du lapin et du bœuf, ainsi que dans celle du cheval, à côté de l'acide hippurique, mais généralement en faible proportion), *oxalate de chaux*, *créatine* et *créatinine*, acides gras volatils, et parmi les sels inorganiques : *chlorure de sodium*, *bicarbonates alcalins* et *alcalino-terreux*, mais pas de phosphates ou seulement des traces. Elle contient en outre de petites quantités d'*ammoniaque* libre.

La préexistence dans l'urine fraîche des *acides damolique*, *damalurique* et *taurylique*, extraits de l'urine de la vache par distillation, est douteuse, voyez § 91. Dans certaines circonstances, non déterminées d'une manière précise, l'urine du cheval contient quelquefois, à la place de l'acide hippurique, une substance résineuse azotée, à odeur pénétrante.

L'urine *putréfiée* des chevaux et des vaches contient de grandes quantités d'*acide benzoïque* et de *carbonate d'ammoniaque*.

Abandonnée à elle-même, l'urine des herbivores se trouble généralement encore plus fortement et dépose des sédiments de *carbonate de chaux* et de *carbonate de magnésie*, qui doivent leur production à cette circonstance que les carbonates terreux ne sont maintenus en dissolution, dans l'urine, que par de l'acide carbonique libre, qui se dégage peu à peu dans l'air, lorsque l'urine est abandonnée à elle-même.

Comme l'urine fraîche des herbivores renferme des carbonates, elle fait effervescence avec les acides forts.

Fréquemment, l'*urine du cheval* dépose aussi des sédiments d'*hippurate de chaux*. Mélangée avec de l'acide chlorhydrique, elle se solidifie en une bouillie cristalline d'*acide hippurique*.

L'urine des *veaux* qui ne tettent plus offre les mêmes caractères chimiques que celle des bœufs. Mais l'urine des veaux qui tettent, c'est-à-dire qui vivent d'une nourriture animale, offre une réaction *acide*, elle est limpide, jaune clair et contient de l'*urée*, de l'*acide urique* et de l'*allantoïne*, de la *créatinine*, mais pas d'acide hippurique; elle est au contraire riche en *phosphate de magnésie* et en *phosphates alcalins*.

b. — Urine des omnivores.

L'urine des *omnivores* se rapproche plus dans sa composition de l'urine humaine que de celle des herbivores. Elle est généralement limpide ; sa réaction est variable. L'urine du *porc* contient, outre les éléments de l'urine humaine, du *phosphate d'urée* et beaucoup d'*indican*, fréquemment aussi des *carbonates alcalins*, elle a alors une réaction alcaline, et elle se trouble par l'ébullition en donnant un dépôt de protocarbonates terreux.

L'urine du *chien* renferme de l'*urée*, de l'*acide urique* (*G. Meissner*), de l'*allantoïne*, de l'*acide kynurique* (pas toujours, d'après *Meissner*), de l'*acide hippurique*, de la *créatine* et de la *créatinine*, de l'*acide succinique*, de l'*indican*, souvent de la *cystine*, des *pigments biliaires* et même des traces d'*acides biliaires*, enfin, outre les sels inorganiques ordinaires, les sels d'un *acide sulfuré*, qui pour les uns (*Schmiedeberg*, *Meissner*) est de l'*acide hyposulfureux*, tandis que d'autres (*Sertoli*) ne considèrent pas sa nature comme parfaitement déterminée.

Mélangée et chauffée avec de l'acide chlorhydrique concentré, l'urine du chien se trouble en donnant un dépôt de soufre; chauffée avec du zinc et de l'acide chlorhydrique, elle dégage de l'hydrogène sulfuré.

L'urine du *chat* contient le même corps sulfuré, dont la présence paraît y être plus constante que dans l'urine du chien ; en outre avec une nourriture animale elle renferme constamment de l'*acide urique* et de l'*allantoïne*, avec les éléments ordinaires de l'urine des omnivores.

On a déjà expliqué avec détails, dans la première partie, comment on recherche qualitativement tous ces éléments.

Relativement aux formes cristallines des sédiments de carbonates terreux et d'hippurate de chaux qui se déposent dans l'urine des herbivores, nous renverrons à l'Atlas de *Robin* et *Verdeil*, pl. III, fig. 2; pl. XXI, fig. 2; pl. XXII, fig. 1; pl. XXIV, fig. 1.

§ 166.

DÉTERMINATIONS QUANTITATIVES.

a. — Dosage de l'urée.

Lorsqu'on veut doser l'urée dans l'urine des herbivores, la méthode de *Bunsen* (§ 149, page 289) ne peut pas être employée, à cause des carbonates et de l'acide carbonique libre renfermés dans cette urine. L'urée doit par conséquent être déterminée d'après *Heintz* et *Ragsky* (§ 149, *a*), d'après *Boymond* (en ayant soin de chauffer préalablement l'urine avec un peu d'acide tartrique, afin de chasser les gaz et de décomposer les carbonates; § 149, *c*), ou par la méthode des volumes d'après *Liebig*. Lorsqu'il s'agit d'exécuter des séries de dosages journaliers, en vue d'expériences physiologiques, la dernière méthode est la seule possible. Mais elle a besoin de subir quelques modifications, il faut notamment commencer par éliminer l'acide hippurique, ce que l'on fait en le précipitant par l'azotate de peroxyde de fer.

Méthode de Liebig modifiée par Henneberg, Stohmann et Rautenberg.

Cette méthode a été imaginée pour l'urine du bœuf.

200 c. c. d'urine de bœuf sont chauffés à l'ébullition dans un ballon suffisamment grand et ensuite mélangés avec un peu d'acide azotique jusqu'à réaction acide faible; l'acide carbonique est expulsé par ébullition, l'excès d'acide azotique neutralisé par la magnésie calcinée et le liquide abandonné au refroidissement. Celui-là est versé dans un ballon sec, d'une capacité de 220 c. c., et le premier vase lavé avec une quantité d'eau suffisante pour que le liquide et l'eau de lavage s'élèvent dans le ballon jusqu'à la marque. On reverse maintenant le liquide dans le premier ballon, en laissant égoutter aussi complétement que possible, et en agitant on ajoute une solution d'azotate de peroxyde de fer et de l'eau formant ensemble un volume de 50 c. c. Le liquide surnageant l'hippurate de fer précipité ne doit contenir qu'un très-petit excès de sel de fer (ce que l'on reconnaît à l'aide d'un papier de prussiate jaune de potasse). Maintenant on filtre sur un filtre à plis desséché 150 c. c. du liquide dans une éprouvette graduée contenant environ 250 c. c., et munie d'un bouchon de verre, on ajoute un peu de magnésie calcinée et l'on remplit jusqu'au trait 200 avec une solution de baryte (ou à un niveau plus bas ou plus haut, suivant la concentration de l'urine). On agite bien, on fait tomber la mousse en ajoutant quelques gouttes d'éther, on filtre de nouveau et on prend 15 c. c. du liquide filtré

pour y doser l'urée. Si le liquide a été étendu dans l'éprouvette graduée jusqu'à 200 c. c., cette quantité correspond à 9 c. c. d'urine.

Le reste de l'opération se fait exactement comme il a été dit § 155, *e*.

Pour préparer la solution *d'azotate de peroxyde de fer*, nécessaire pour précipiter l'acide hippurique, on dissout du fer dans l'acide azotique, on fait bouillir la solution jusqu'à ce qu'il commence à se séparer des sels basiques, on étend avec de l'eau et on filtre.

La méthode de *Liebig* n'est pas applicable à la détermination de l'urée dans l'urine de la *chèvre ;* avec l'urine du *chien* elle donne des résultats peu exacts, surtout à cause de la présence de la créatine, de l'acide kynurique et du corps considéré comme de l'acide hyposulfureux.

b. — Dosage du chlorure de sodium.

Le dosage du chlorure de sodium dans l'urine du bœuf peut être effectué par la méthode des volumes, d'après *Mohr* (§ 155, *c*), ou, d'après *Liebig*, avec la modification indiquée par *Rautenberg* (§ 155, *b*).

On emploie pour le dosage du chlorure de sodium la même solution de mercure que pour le dosage de l'urée (voyez page 302), et l'on se sert pour le dosage du sel marin et de l'urée de 15 c. c. de l'urine barytique préparée comme on l'a dit précédemment.

1 c. c. de cette solution de mercure représente 33$^{millig.}$,5 de sel marin.

A 15 c. c. de l'urine barytique acidifiée avec de l'acide azotique, on ajoute de la solution mercurielle jusqu'à ce qu'on obtienne un trouble persistant, et on lit les centimètres cubes de solution employés. Ceux-ci multipliés par 33,5 donnent en milligrammes la richesse en sel marin de 9 c. c. d'urine (= 15 c. c. de mélange). Ils donnent en même temps la correction relative au sel marin que nécessite le dosage de l'urée.

Dans 15 autres centimètres cubes d'urine barytique on dose l'urée au moyen de la solution de mercure, sans acidifier préalablement la liqueur, en ayant soin de maintenir celle-ci constamment neutre par additions successives de petites quantités de carbonate de chaux précipité. Pour produire la réaction finale, on emploie du *bicarbonate de soude*, comme il est indiqué § 155, *b*.

Exemple du calcul d'après la méthode de Rautenberg.

200 c. c. d'urine de bœuf sont traités par l'acide azotique suivant la manière indiquée, l'acide hippurique est précipité et le dernier liquide filtré est amené au volume de 200 c. c., de telle sorte que 15 c. c. de ce liquide = 9 c. c. d'urine.

Solution de mercure employée jusqu'au trouble persistant.	2,35 c. c.	
Solution de mercure employée jusqu'à la précipitation de l'urée, par conséquent en tout.	7,05	9,40 c. c.
Correction pour la dilution.	0,81 »	3,16 »
Il reste pour l'urée.		6,24 c. c.

1 c. c. de solution de mercure représentait 10$^{milligr.}$,14 d'urée.

Par conséquent 6,24 × 10,14 = 63$^{milligr.}$,27 dans 9 c. c. d'urine.

Dans 1000 c. c. d'urine il y a donc $\frac{63,27 \times 1000}{9} = 7^{gr},03$ d'urée.

La correction pour la dilution est obtenue par des expériences de contrôle.

Pour chaque centimètre cube de solution de mercure qui a été employé en moins que 30 c. c. (plus exactement 29,6 c. c.) jusqu'à l'apparition de la réaction finale, il faut retrancher de la quantité totale des centimètres cubes employés :

0.08	si les c. c. employés en moins sont	au-dessous de 10.	
0.06	—	—	entre 10 et 15.
0.04	—	—	— 15 et 20.

On a employé 2,35 c. c. jusqu'au trouble persistant.

1 c. c. de solution de mercure $= 33^{milligr.},3$ de chlorure de sodium.

Par conséquent $2,35 \times 33,3 = 78^{milligr.},25$ de chlorure de sodium dans 9 c. c. d'urine.

Et dans 1000 c. c. d'urine il y aura $\frac{78,25 \times 1000}{9} = 8^{gr},694$ de chlorure de sodium.

c. — Dosage de l'acide hippurique.

Le meilleur mode de dosage de l'acide hippurique dans l'urine du bœuf est le suivant (*Henneberg*, *Stohmann*, *Rautenberg*) :

Au bain-marie on évapore 200 c. c. d'urine, jusqu'à ce qu'il ne reste plus que 50 grammes de résidu; on mélange avec 50 c. c. d'acide chlorhydrique, on abandonne pendant longtemps dans un lieu froid, et l'on rassemble l'acide hippurique séparé sur un filtre desséché à 100° et pesé. On recueille le liquide filtré dans une éprouvette graduée, on lave avec un peu d'eau froide, jusqu'à ce que celle-ci s'écoule incolore ; on comprime doucement le filtre avec le précipité, et on le dessèche à 100°, jusqu'à ce qu'il ne perde plus de poids. Après soustraction du poids du filtre, on obtient celui de l'acide hippurique. Comme l'acide hippurique est soluble dans l'eau froide (1/600), il est nécessaire de faire subir une correction à la quantité trouvée; on ajoute par chaque volume de 6 c. c. de liquide filtré (y compris l'eau de lavage) 10 milligrammes au poids de l'acide hippurique obtenu.

G. Kühn a recommandé d'ajouter du charbon animal à l'urine, avant l'évaporation et la précipitation; cette addition rend la méthode peut-être un peu plus exacte, mais aussi beaucoup plus compliquée.

d. — Dosage de l'acide kynurique dans l'urine du chien. Méthode de Voit et Riederer.

On mélange 100 c. c. d'urine avec 4 c. c. d'acide chlorhydrique concentré, on laisse reposer pendant quarante-huit heures, et l'on rassemble sur un filtre desséché à 100° et pesé l'acide kynurique précipité. On lave avec de l'eau froide, on dessèche à 100° le filtre avec le précipité et on pèse.

On ne peut pas considérer cette méthode comme exacte, puisque d'après *G. Meissner* l'urine du chien contient toujours de l'acide urique; en outre, l'acide chlorhydrique sépare aussi du soufre du corps sulfuré qui se rencontre fréquemment dans l'urine du chien. Ce soufre peut du reste être éliminé du précipité par le sulfure de carbone.

CHAPITRE II

ANALYSE DU LAIT

§ 167.

Dans les conditions normales, le lait n'est sécrété qu'au moment de l'accouchement chez la femme et de la parturition chez les animaux, et la sécrétion du lait complétement formé ne commence que quatre ou cinq jours après la délivrance. Avant l'accouchement les glandes mammaires produisent un liquide qui se distingue du lait sous plusieurs points. De même que la composition de l'urine est modifiée par diverses conditions physiologiques et pathologiques, de même aussi les qualités du lait sont sous la dépendance des circonstances extérieures les plus variées. Le mode d'alimentation exerce l'influence la plus marquée.

Comme le sang, le lait est un liquide émulsif dans lequel certains éléments se trouvent dissous, tandis que d'autres, les globules du lait, y sont suspendus; c'est à ces derniers corps que le lait doit sa couleur particulière et son opacité.

Les éléments du lait, ainsi que ses caractères physiques, sont essentiellement les mêmes chez tous les mammifères; les différences que l'on observe entre les diverses sortes de lait sont *quantitatives*, ou bien, et alors d'une moindre importance, elles sont relatives à la saveur, à l'odeur et à la couleur.

§ 168.

CARACTÈRES PHYSIQUES DU LAIT.

La couleur du lait est en général blanc bleuâtre, blanc pur, blanc jaunâtre; sa saveur douce et légèrement sucrée est plus ou moins agréable; son odeur est particulière, mais ordinairement elle n'est pas désagréable. Le lait est complétement opaque; cette opacité est due aux globules graisseux qui y sont suspendus à la faveur de sa consistance plus ou moins épaisse et de son poids spécifique, qui peut varier entre 1,018 et 1,045. Si

l'on abandonne du lait frais à lui-même, il se forme, au bout de quelque temps, à sa surface une couche jaune plus ou moins épaisse, la *crème*, composée des globules graisseux, qui à cause de leur faible densité s'élèvent à la surface et s'y rassemblent. Le liquide qui se trouve au-dessous de la crème possède une consistance plus ou moins aqueuse et une couleur bleuâtre. La même altération se produit lorsque le lait séjourne dans la glande; aussi lorsqu'on trait les vaches et les chèvres, les dernières portions du lait sont-elles toujours les plus riches en beurre.

L'examen microscopique fait découvrir les éléments organisés suivants :

a. Globules du lait. — Ce sont des corpuscules microscopiques plus ou moins sphériques, réfractant fortement la lumière, et d'un diamètre moyen de $0^{mm},0028$ à $0^{mm},009$. Ils sont formés par la matière grasse ou le beurre, probablement entourée d'une membrane albumineuse.

b. Corpuscules du colostrum. — Masses globuleuses de $0^{mm},0151$ à $0^{mm},0564$ de diamètre, qui se composent de conglomérats de globules graisseux. Ils se trouvent surtout abondamment dans le *colostrum*, la sécrétion des mamelles pendant les trois ou quatre premiers jours qui suivent l'accouchement; mais ils se découvrent encore dans le lait véritable sécrété plus tard.

On trouve représentés les globules du lait et les corpuscules du colostrum dans l'Atlas de *Funke*, pl. XV, fig. 1 et 2.

§ 169.

ÉLÉMENTS NORMAUX DU LAIT.

Le lait contient à l'état normal les éléments suivants :

De l'*eau*, de la *caséine*, de l'*albumine*, du *sucre de lait*, de la *graisse* (beurre), et, d'après des recherches récentes, de l'*urée* (lait de femme et lait de vache); parmi les sels inorganiques on y trouve : du *chlorure de sodium*, du *chlorure de potassium*, des *phosphates alcalins*, du *phosphate de chaux* et du *phosphate de magnésie*, des *carbonates alcalins* (dans la cendre), des traces de *fer*, des *fluorures métalliques* et de la *silice*. On y rencontre aussi des gaz : *acide carbonique* et *azote*.

On ne sait pas si l'*acide lactique*, qui est un élément constant du lait qui n'est pas frais, se rencontre constamment dans le lait tout à fait frais.

Parmi les matières grasses du lait, il n'y a que celles du lait de vache qui aient été exactement étudiées. Elles se composent principalement des *glycérides* des *acides oléique*, *palmitique* et *stéarique*, mais on trouve aussi (dans le lait qui n'est pas tout à fait frais) les glycérides d'acides gras volatils : des *acides butyrique*, *caproïque*, *caprylique* et *caprique*.

§ 170.

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES DU LAIT NORMAL.

La réaction du lait de femme est généralement alcaline, rarement neutre; le lait de vache est fréquemment acide; le lait des omnivores est tantôt acide, tantôt alcalin, tantôt neutre; celui des herbivores est, paraît-il, toujours acide. A l'exception du lait de chienne (lorsqu'il est acide) et du lait de truie, le lait n'est pas coagulé par l'ébullition, mais pendant qu'on le fait bouillir il se recouvre d'une pellicule blanche qui, enlevée, se reproduit constamment. Sa formation est tout à fait indépendante de l'accès de l'air.

Le lait est coagulé par tous les acides; plusieurs d'entre eux ajoutés en excès, principalement l'acide acétique et l'acide tartrique, redissolvent le précipité formé (caséine). Mais la précipitation du lait par les acides, n'a lieu que lorsque ces derniers sont ajoutés dans une proportion plus grande que celle qui correspond à la quantité de l'alcali combiné avec la caséine (§ 46). Si l'acide est ajouté avec précaution, c'est-à-dire seulement jusqu'à neutralisation, la caséine séparée de son alcali reste en dissolution, probablement à la faveur des sels du lait. Si l'on mélange du lait frais avec un excès de chlorure de sodium ou de salpêtre et si on abandonne le tout pendant quelque temps, la fermentation lactique se manifeste, mais il ne se forme pas de coagulum de caséine. Si l'on fait bouillir le lait ainsi maintenu liquide, il se coagule en gros flocons, comme une solution concentrée et neutre d'albumine.

Si l'on filtre du lait au moyen de l'appareil décrit p. 13 et 14, et représenté par la figure 4, il passe un liquide clair contenant de l'albumine et qui est coagulé par l'ébullition, précipité par un peu d'acide azotique et offre en un mot toutes les réactions de l'albumine du sérum, mais qui reste limpide lorsqu'on y ajoute de l'acide acétique. Ce liquide ne contient donc pas de caséine. Si l'on abandonne à lui-même du lait frais pendant longtemps, il devient aigre. Le lait se dédouble alors en une masse gélatineuse : caséine et matière grasse, et en un liquide verdâtre, opalescent à réaction acide, le *petit-lait*. Ce dernier contient les sels du lait, de l'acide lactique libre, du sucre de lait, un peu de matière grasse et une petite quantité d'une matière albuminoïde : le *sérai*.

Si l'on précipite du lait de vache avec de l'*acide acétique* étendu, si l'on filtre, si l'on fait bouillir le liquide filtré et si l'on filtre de nouveau, le liquide contient encore une matière albuminoïde, qui n'est coagulée ni par l'ébullition, ni par l'acide azotique, le sublimé et l'acide acétique, mais qui est précipitée par l'*azotate de bioxyde de mercure* (lactoprotéine de *Millon* et *Commaille*).

Si l'on agite du lait de vache avec du sulfure de carbone, on obtient, d'après *Millon* et *Commaille*, un extrait qui offre l'odeur du fourrage dont l'animal s'est nourri.

Voyez du reste, relativement aux propriétés chimiques générales du lait, § 46.

Le liquide sécrété par les glandes mammaires quelque temps avant le part est différent du lait tout formé. Il est pauvre en matière grasse et en sucre, il contient de l'albumine et une assez grande quantité de sels. Le liquide sécrété immédiatement après le part, le *colostrum*, ressemble à de l'eau de savon, et pendant les vingt-quatre heures qui suivent l'accouchement il ne contient également que de l'albumine ; il est jaunâtre et devient très-promptement acide. Le microscope y montre des cellules granulées : les *corpuscules du colostrum*.

§ 171.

ÉLÉMENTS ANORMAUX ET ACCIDENTELS DU LAIT.

Éléments anormaux morphologiques :

1. Corpuscules muqueux ; 2. Coagula fibrineux ; 3. Globules sanguins (ces deux derniers éléments se rencontrent dans le lait qui renferme du sang) ; 4. Corpuscules de pus ; 5. Infusoires et végétaux inférieurs (lait bleu) : *Vibrio cyanogenus* et *Byssus*.

Éléments anormaux chimiques :

1. *Acide lactique* (dans le lait fermenté). 2. *Pigments biliaires*. 3. *Mucine*.

Parmi les substances qui passent dans le lait, à la suite de leur ingestion, on retrouve : les sels de fer, de zinc et de bismuth, de mercure, de plomb, d'arsenic et d'antimoine, l'indigo, les huiles volatiles et les alcaloïdes de l'opium.

§ 172.

EXAMEN CHIMIQUE DU LAIT.

L'examen chimique du lait peut avoir pour but la détermination qualitative des éléments qui s'y rencontrent à l'état normal ou pathologique, ou bien la détermination du poids de ceux-ci et par conséquent l'analyse quantitative de ce liquide.

L'*analyse qualitative* du lait doit du reste toujours précéder son *analyse quantitative*. La marche à suivre est la même que celle qui a été indiquée pour l'examen de l'urine. On commence par l'étude des caractères physiques, on passe ensuite à celle des propriétés chimiques générales, puis on procède à la détermination du poids spécifique, et l'on termine par la recherche des éléments anormaux ou accidentels.

§ 173.

ANALYSE QUALITATIVE DU LAIT.

1. — *Recherche des éléments normaux.*

a. Recherche de la *caséine.*

La caséine est caractérisée par les réactions indiquées dans le § 46. Ces réactions pourront être produites dans le lait renfermant cette substance, c'est-à-dire dans le lait véritable.

Pour rechercher la caséine dans le lait, il suffit de chauffer ce liquide à 40° avec quelques gouttes d'acide acétique, d'acide tartrique ou un peu de présure : la caséine se sépare alors, avec la majeure partie de la matière grasse, sous forme d'un coagulum en gros flocons. On filtre, en se servant d'un filtre à plis préalablement mouillé, et l'on obtient ainsi, dans le liquide filtré, le petit-lait, tandis que le coagulum reste sur le filtre. Si on lave bien avec de l'eau, et si on épuise avec un mélange d'alcool et d'éther, il reste de la caséine pure insoluble, et en évaporant l'extrait éthéro-alcoolique on obtient la matière grasse du lait.

b. Recherche de l'*albumine.*

La méthode la plus élégante et la plus sûre pour rechercher l'albumine consiste à opérer comme il est dit p. 341, en se servant de l'appareil de *W. Zahn* (fig. 4) décrit p. 13 et 14.

c. Recherche du *sucre de lait.*

Pour rechercher le sucre de lait on peut se servir du liquide séparé du coagulum de caséine (*a*). On l'agite avec de l'éther jusqu'à élimination complète de la matière grasse ; puis on le chauffe à l'ébullition pour séparer l'albumine dissoute, on filtre et on évapore le liquide filtré à consistance d'un sirop peu épais : le sucre de lait se dépose alors peu à peu à l'état cristallin, et l'on étudie ses propriétés d'après le § 64. On peut aussi mélanger le liquide filtré concentré avec un excès d'acide tartrique, chauffer à l'ébullition, filtrer et évaporer le liquide filtré à cristallisation.

d. Recherche des *matières grasses.*

On peut obtenir celles-ci en épuisant par un mélange d'alcool et d'éther le coagulum de caséine obtenu en *a*, on procède de la manière suivante :

On mélange le lait, environ 15 ou 20 c. c., avec à peu près 10 c. c. d'une lessive de soude moyennement concentrée, et l'on agite avec précaution et à plusieurs reprises avec 2 ou 3 volumes d'éther. Lorsque la couche d'éther séparée est devenue limpide, on la décante à l'aide d'une pipette, et l'on évapore ou on distille l'éther au bain-marie. Le résidu représente la graisse du lait, masse généralement un peu colorée, ayant une saveur douce. Lorsqu'on n'a pas soin de mélanger de la soude avec le lait, on ne peut pas lui enlever sa matière grasse, tant qu'il est frais, parce que la membrane des globules empêche la graisse de se dissoudre. Mais si l'on ajoute une lessive de soude, la membrane est dissoute, et l'éther peut agir sur la ma-

tière grasse. Du reste, si l'on abandonne le lait à lui-même seulement pendant trente-six heures, la membrane des globules se dissout d'elle-même peu à peu, et alors l'éther enlève à ce liquide 90 pour 100 de sa matière grasse.

e. Recherche de l'*urée.*

Depuis quelque temps on considère l'urée comme un élément normal des laits de femme et de vache, parce qu'on en rencontre, mais pas constamment, de petites quantités dans ces deux sortes de laits. Pour découvrir l'urée dans le lait, on peut procéder de différentes manières. La méthode la plus simple et la plus sûre serait la suivante.

Avec quelques gouttes d'acide acétique on chauffe une grande quantité de lait à 40°, jusqu'à ce que la caséine se soit coagulée en gros flocons ; on filtre sur un filtre à plis, on lave le coagulum sur le filtre avec de l'eau, on évapore le liquide filtré et l'eau de lavage à un petit volume et l'on mélange avec plusieurs volumes d'alcool très-rectifié. Lorsque le précipité s'est bien séparé, on filtre de nouveau, on lave avec de l'alcool, on évapore à siccité au bain-marie le liquide filtré, on épuise complétement le résidu sec avec de l'alcool absolu, on filtre, on expulse l'alcool par évaporation, on reprend par l'eau, on mélange la solution aqueuse avec de l'eau de baryte pour éliminer complétement tous les phosphates, on filtre, on enlève la baryte en excès en faisant passer dans la liqueur un courant d'acide carbonique, on évapore au bain-marie à consistance sirupeuse, et maintenant on cherche à obtenir sous le microscope les cristallisations caractéristiques de l'azotate d'urée, que l'on étudie avec soin d'après les indications contenues dans le § 105 (p. 210 et 211). Si la quantité de l'urée est trop faible on peut aussi constater sa présence en la précipitant avec l'azotate de bioxyde de mercure. On filtre pour séparer le précipité d'azotate d'urée et de mercure, on le suspend dans l'eau et on le décompose par l'hydrogène sulfuré. Si l'on filtre, pour séparer le sulfure de mercure précipité, et si l'on évapore au bain-marie, on obtient de nouveau des cristaux d'azotate d'urée en ajoutant quelques gouttes d'acide azotique et refroidissant bien.

f. Recherche des *sels inorganiques.*

Ceux-ci ne peuvent être recherchés que dans la cendre du lait. On évapore à siccité environ 10 à 20 c. c. de lait, et l'on carbonise le résidu dans un creuset de porcelaine, en ayant bien soin de ne pas trop élever la température. Lorsque le charbon ne se boursoufle plus et qu'il est devenu poreux, on le broie sous l'eau, après son refroidissement, on le lessive à l'eau chaude, et maintenant, dans la solution aqueuse filtrée, on recherche, d'après les règles de l'analyse minérale, le chlore, l'acide sulfurique (qui généralement ne s'y trouve qu'à l'état de traces), l'acide phosphorique, la potasse et la soude.

Le charbon épuisé par l'eau contient encore les éléments de la cendre insolubles dans ce liquide, c'est pourquoi on le fait bouillir avec de l'acide chlorhydrique étendu ; on filtre, et dans le liquide filtré on recherche les phosphates alcalino-terreux, d'après les §§ 24 et 25.

2. — *Recherche des éléments anormaux du lait.*

La recherche des éléments morphologiques, tels les corpuscules de pus et de mucus, les globules sanguins, les infusoires et les champignons, doit être effectuée à l'aide du microscope ; relativement aux éléments *chimiques* anormaux, nous ferons les remarques suivantes :

Lorsque le lait est fermenté, on reconnaît immédiatement l'*acide lactique* à la réaction de ce liquide. Si l'on veut effectuer une recherche spéciale, on se sert du petit-lait, et l'on procède d'après le § 86.

Les *pigments biliaires*, observés dans des cas rares d'ictère très-prononcée, se reconnaissent à la couleur jaune intense du lait. Pour effectuer une recherche plus précise, on opère comme pour la recherche de ce corps dans le sang, et l'on met surtout à profit la réaction avec l'acide azotique contenant de l'acide azoteux (voyez §§ 120 et 124).

La recherche des *métaux* s'effectue d'après les règles et les procédés en usage dans les expertises chimico-légales, celle des *alcaloïdes* d'après l'excellente méthode perfectionnée de *Stas*.

Pour découvrir l'*iode* dans le lait, il est nécessaire d'évaporer à sec au bain de sable une grande quantité de ce liquide, préalablement mélangé avec de la potasse caustique, et d'incinérer le résidu. On épuise la cendre avec un peu d'eau, et avec la solution aqueuse on procède à la recherche de l'iode comme on l'a dit pour l'urine (§ 145).

§ 174.

ANALYSE QUANTITATIVE DU LAIT.

L'analyse quantitative du lait comprend l'analyse complète de ce liquide, c'est-à-dire la détermination par la méthode pondérale ou la méthode volumétrique de *tous* les éléments importants du lait, ainsi que le dosage de certains de ces éléments. Nous donnons dans les pages suivantes les meilleurs méthodes à suivre.

1. — Analyse complète du lait.

§ 175.

I. — MÉTHODE DE HAIDLEN.

Cette méthode offre le grand avantage de permettre de déterminer avec une seule et même portion de lait, relativement faible, *tous* les éléments importants de ce liquide. Elle convient, par conséquent, surtout dans les cas où on ne peut employer pour l'analyse que de petites quantités de lait, comme cela se présente généralement lorsqu'il s'agit, par exemple, du lait de femme.

1. — *Dosage de l'eau et substances solides.*

Dans une capsule de porcelaine tarée, on pèse exactement 15 à 20 grammes de lait et on y ajoute une quantité exactement pesée de plâtre (gypse cuit) finement pulvérisé et bien sec [1]. Pour 15 grammes de lait on prend de 3 à 4 grammes de plâtre. On chauffe le mélange à l'ébullition, sur une lampe simple, puis on dessèche au bain-marie et on termine la dessiccation au bain d'air. Lorsqu'il ne se produit plus de diminution de poids on pèse exactement, et l'on obtient, après soustraction du poids du plâtre de celui du résidu total, le poids des matières solides du lait. La perte de poids que le lait a subie par l'évaporation et la dessication représente l'eau.

2. — *Dosage du beurre.*

On pulvérise aussi finement que possible le résidu obtenu en 1 et l'on en pèse une partie dans un ballon de verre taré. Dans ce vase on épuise la poudre avec de petites quantités d'éther, jusqu'à ce que ce dernier ne dissolve plus rien. Cela fait, on laisse reposer, on décante l'éther limpide aussi complétement que possible, on évapore ce qui reste au bain de sable ou au bain-marie, et on dessèche le ballon et le résidu au bain d'air à 110°, jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de diminution de poids. On pèse, on retranche le poids du ballon et de son contenu du poids qu'il possédait (avec son contenu) avant l'épuisement par l'éther, et l'on obtient comme différence le poids du beurre. En d'autres termes : la perte de poids que la poudre de lait éprouve, après son épuisement par l'éther, est égale au poids du beurre.

Pour contrôler, on peut évaporer les extraits éthérés et peser les résidus; ceux-ci correspondent aussi à la richesse en beurre.

3. — *Dosage du sucre de lait et des sels solubles.*

Après avoir été épuisé par l'éther, le résidu contenu dans le ballon de verre est desséché et pesé, puis traité par de l'alcool à 0,85, jusqu'à ce que celui-ci ne dissolve plus rien. L'extraction terminée, on laisse reposer, on décante l'alcool devenu clair aussi complétement que possible, on dessèche et on pèse comme précédemment.

La perte de poids donne le sucre de lait et les sels solubles dans l'alcool.

[1] On prépare de grandes quantités de plâtre, afin de toujours en avoir au moment des besoins. Dans ce but, on humecte avec de l'eau du gypse cuit, on convertit la masse durcie en une poudre fine et on la dessèche au bain d'air à 100°, jusqu'à ce qu'elle ne perde plus de poids. On conserve dans un lieu sec le plâtre ainsi préparé en l'enfermant dans un flacon parfaitement sec et hermétiquement bouché. L'addition du plâtre au lait a pour but de faciliter la dessiccation et la pulvérisation du résidu et de rendre la caséine insoluble.

4. — *Dosage de la caséine et des sels insolubles.*

Ce qui reste dans le ballon, après le traitement par l'alcool, se compose de la caséine, du plâtre et des sels insolubles du lait. Si de ce résidu on retranche le poids du plâtre qu'il renferme, et que l'on peut facilement trouver par une simple proportion, on obtient le poids de la caséine avec les sels insolubles.

Quand on a une quantité suffisante de matière, on peut compléter la méthode de *Haidlen* par la détermination spéciale des sels fixes. On procède alors comme il suit :

5. — *Dosage des sels fixes.*

Dans une capsule de platine tarée on pèse 17 à 20 grammes de lait, on évapore à sec au bain de sable et on chauffe le résidu avec beaucoup de précaution (parce que la masse se boursoufle fortement), jusqu'à complète carbonisation. Maintenant on épuise complétement le charbon avec une quantité d'eau bouillante aussi faible que possible, on filtre sur un petit filtre dont on connaît le poids de la cendre, on lave la capsule et le résidu à l'eau bouillante, on évapore à sec le liquide filtré dans une petite capsule de platine préalablement pesée, on chauffe le résidu au rouge commençant, on laisse refroidir en présence d'acide sulfurique et on pèse. Après soustraction du poids de la capsule, on obtient le poids des sels fixes solubles dans l'eau. Au reste du charbon, on ajoute dans la capsule de platine le petit filtre avec le résidu charbonneux qu'il contient, on dessèche bien et chauffe jusqu'à combustion complète du charbon. Après le refroidissement, on pèse et l'on obtient, en retranchant le poids de la capsule de platine, celui des sels insolubles, plus le poids connu de la cendre du filtre.

Si l'on veut mentionner la caséine séparément des sels insolubles, du résidu obtenu en 4, duquel le poids du plâtre a déjà été retranché, on déduit les sels insolubles trouvés directement, et l'on obtient alors le poids de la caséine seule.

§ 176.

CALCUL DE L'ANALYSE.

L'exemple suivant peut servir pour faire comprendre les calculs que nécessite l'analyse du lait par la méthode de *Haidlen*, méthode qui est un peu compliquée par l'addition du plâtre.

1. — *Dosage des substances solides et de l'eau.*

Creuset de platine avec le plâtre	18gr.317	
Creuset	17 .360	
	2gr.957	= plâtre.
Capsule de porcelaine avec le lait.	48gr.778	
Capsule	31 .106	
	17gr.672	= lait.

Ce lait évaporé à siccité avec la quantité de plâtre indiquée précédemment a donné un résidu qui pesait :

Capsule avec résidu.	37^{gr}.199	
Capsule.	31 .106	
	6^{gr}.106	= résidu avec plâtre.
En retranchant le plâtre.. . . .	2 .957	
Il reste un résidu. . . . . . . =	3^{gr}.136	

17.672 : 3.156 = 1000 : x = 177^{gr}.45 de matières solides,
1000 — 177.45 = 822^{gr}.55 d'eau dans 1000 parties de lait.

2. — *Dosage du beurre.*

Ballon avec poudre de lait..	12^{gr}.980	
Ballon.	8 .750	
	4^{gr}.230	= poudre de lait.

Après épuisement avec l'éther, le ballon avec la poudre de lait pesait : 11^{gr},896.

Le poids primitif du ballon était..	12^{gr}.980	
En en retranchant.	11 .896	
Il reste..	1^{gr}.084	de beurre.

Dans 6^{gr},093 de résidu de lait il y a 2^{gr},957 de plâtre, combien y en a-t-il dans 4^{gr},23 ?

6.093 : 2.957 = 4.23 : x = 2^{gr}.053 de plâtre,
4.230 — 2.053 = 2^{gr}.177 de résidu.

Si dans 2^{gr},177 de résidu de lait il y a 1^{gr},084 de beurre, combien y en a-t-il dans 177^{gr},45 (résidu correspondant à 1000 parties de lait) ?

2.177 : 1.084 = 177.45 : x = 88^{gr}.36 de beurre dans 1000 parties de lait.

3. — *Dosage du sucre de lait et des sels solubles.*

Le ballon avec son contenu pesait, après épuisement avec l'alcool, 11^{gr},362.

Le poids primitif était.	11^{gr}.896	
En retranchant..	11 .362	
Il reste. . . .	0^{gr}.534	pour le sucre de lait et les sels solubles.

2.177 : 0.534 = 177.45 : x = 43^{gr}.52 de sucre de lait et de sels solubles dans 1000 parties de lait.

4. — *Dosage de la caséine et des sels insolubles.*

Le ballon avec son contenu pesait, après épuisement avec l'alcool :

	11^{gr}.363	
Poids du ballon.	8 .750	
	2^{gr}.613	= caséine, sels insolubles et plâtre.

Le plâtre pèse : 2^{gr},053.

Par conséquent.	2^{gr}.613	
Moins..	2 .053	
Donnent.	0^{gr}.560	pour la caséine et les sels insolubles.

2.177 : 0.560 = 177.45 : x = 45^{gr}.58 de caséine et de sels insolubles dans 1000 parties de lait.

5. — *Dosage des sels fixes.*

Capsule de platine avec lait..	$49^{gr},123$
Capsule.	32 .023
	$17^{gr}.100$ = lait.
Capsule de platine avec sels solubles (calcinés). . . .	$25^{gr}.288$
Capsule.	25 .220
	$0^{gr}.068$ = sels solubles.
Capsule de platine avec sels insolubles (calcinés) et cendre du filtre.	$32^{gr}.097$
Capsule.	32 .023
	$0^{gr}.074$
Cendre du filtre.	0 .001
	$0^{gr}.073$ = sels insolubles.
Sels solubles.	$0^{gr}.068$
Sels insolubles..	0 .073
Somme des sels fixes.	$0^{gr}.141$

On a par conséquent les proportions suivantes :

17.10 : 0141 = 1000 : x = $8^{gr}.24$, somme des sels dans 1000 parties de lait.
17.10 : 0.073 = 1000 : x = $4^{gr}.26$ de sels insolubles.
8.24 — 4.26 = $3^{gr}.98$ de sels solubles.

Groupement des résultats.

1000 parties de lait contiennent :

Eau.	822.55
Substances solides.. . . .	177.45
Caséine et sels insolubles.	45.58
Beurre.	88.56
Sucre de lait et sels solubles.	43.51
	1000.00

ou :

Eau.	822.55
Substances solides.	177.45
Caséine..	41.32
Beurre.	88.56
Sucre de lait.	39.53
Sels solubles.	3.98
Sels insolubles.	4.26
	1000.00

Dans 1000 parties de ce lait il y a :

Sels fixes.	8.24
Sels solubles.	3.98

Ceux-ci retranchés des premiers donnent :

Sels insolubles..	4.26

§ 177.

II. — MÉTHODE DE HOPPE-SEYLER.

1. — *Dosage de l'eau, des substances solides et des sels fixes.*

Dans une capsule de porcelaine tarée, on évapore à sec au bain-marie, ou mieux dans le vide en présence d'acide sulfurique, une quantité pesée de lait, et l'on dessèche le résidu au bain d'air à 100° ou 120°, jusqu'à ce qu'il

ne diminue plus de poids ; on laisse refroidir en présence d'acide sulfurique et l'on pèse la capsule couverte d'une plaque de verre ; le poids trouvé, moins celui de la capsule, est égal au poids des substances solides. La quantité de l'eau est représentée par la perte de poids. On détermine les sels fixes comme il a été indiqué dans le paragraphe précédent (nº 5).

2. — *Dosage de la caséine, de la graisse et de l'albumine.*

Dans une éprouvette graduée on verse 20 c. c. de lait préalablement bien agité, et l'on étend avec de l'eau jusqu'à ce qu'on ait un volume total de 400 c. c. On verse le mélange dans un gobelet de verre suffisamment haut, et en agitant on y ajoute goutte à goutte de l'acide acétique très-étendu, jusqu'à l'apparition d'un précipité floconneux; maintenant on fait passer dans le liquide, pendant un quart d'heure ou une demi-heure, un courant d'acide carbonique lavé, et on laisse reposer pendant environ douze heures, après avoir couvert le vase. Au bout de ce temps on rassemble, sur un filtre desséché à 100°, le précipité fibro-floconneux (caséine et graisse), on lave avec de l'eau, on dessèche le filtre et le précipité à 100°, on laisse refroidir en présence d'acide sulfurique et l'on pèse. En multipliant par 5 le poids du précipité, on obtient la richesse de 100 c. c. de lait en *caséine* et en *beurre.*

On chauffe à l'ébullition le liquide filtré et l'eau de lavage, on rassemble le coagulum albumineux sur un filtre desséché à 100° et pesé, on lave bien avec de l'eau, on dessèche à 100°, jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de diminution de poids et l'on pèse. En retranchant le poids du filtre; on obtient le poids de l'albumine pour 20 c. c. de lait. Ce poids multiplié par 5 donne par suite la richesse centésimale en *albumine.*

3. — *Dosage du sucre de lait.*

On emploie pour ce dosage le liquide filtré et l'eau de lavage obtenus en 2. Avec une éprouvette graduée on mesure d'abord exactement le volume total du liquide, on agite bien celui-ci et on en remplit une burette de 50 c. c., jusqu'au zéro.

A l'aide d'une pipette, on mesure dans un grand ballon de verre 20 c. c. de liqueur de *Fehling* (voyez § 161, *b*), on ajoute 80 c. c. d'eau, on chauffe jusqu'à ébullition commençante et avec la burette on verse avec précaution le petit-lait étendu, jusqu'à ce que tout le cuivre soit exactement réduit. On procède du reste exactement comme il est dit § 161, *b*. On lit les centimètres cubes de petit-lait employés, et par un simple calcul on connaît sa richesse en sucre de lait, et par conséquent celle du volume primitif de 20 c. c. de lait.

10 c. c. de liqueur de *Fehling* exigent pour être réduits, 0gr,067 de *sucre de lait*, par conséquent 20 c. c. en exigent 0gr,134.

Supposons que le volume total du liquide filtré et de l'eau de lavage obtenus en déterminant l'albumine se soit élevé à 550 c. c., et que pour la réduction du cuivre

de 20 c. c. de liqueur de *Fehling* on ait employé 82 c. c., ces 80 c. c. contenaient $0^{gr},134$ de sucre de lait, par conséquent 550 c. c. en renferment $0^{gr},898$, car

$$\frac{0.134 \times 550}{82} = 0.898.$$

Mais ces 550 c. c. de liquide correspondent à 20 c. c. de lait; dans 100 c. c., il y aurait par conséquent $5 \times 0,898 = 4^{gr},49$ de sucre de lait.

4. — *Dosage de la graisse.*

Dans une éprouvette munie d'un bouchon, on mélange 20 c. c. de lait préalablement bien agité et non écrémé avec à peu près un égal volume de lessive de soude pas trop concentrée et 60 à 100 c. c. d'éther; on agite avec soin, on laisse reposer, on décante l'éther dans un gobelet de verre pesé, on ajoute une nouvelle quantité d'éther, on agite de nouveau, on décante la couche éthérée dans le gobelet de verre, et l'on continue ce traitement par l'éther, jusqu'à ce qu'une goutte de ce liquide, évaporée sur un verre de montre, ne laisse plus de résidu graisseux. Les extraits éthérés rassemblés dans le gobelet sont évaporés sur une plaque de fer chaude ou dans un bain de sable chauffé modérément; le gobelet avec le résidu est ensuite desséché au bain d'air à 110°, jusqu'à ce qu'il ne diminue plus de poids, et pesé après refroidissement. En retranchant le poids du vase, on obtient celui de la graisse pour 20 c. c. de lait, et en multipliant ce poids par 5, on a la richesse centésimale du lait en graisse. Si du poids de la caséine et de la graisse trouvé en 2, on retranche celui de la graisse déterminé directement, *on obtient le poids de la caséine seule.*

B. — Dosage partiel des éléments du lait.

§ 178.

DOSAGE VOLUMÉTRIQUE DU SUCRE DE LAIT, D'APRÈS BOUDET ET BOUSSINGAULT.

On étend avec 30 c. c. d'eau 10 c. c. de liqueur de *Fehling*, on chauffe le liquide dans un ballon de verre jusqu'à ébullition commençante, et l'on réduit *directement* avec le lait étendu de trois fois son volume d'eau. On peut aussi chauffer le lait à 40° avec quelques gouttes d'acide acétique, et séparer par filtration le coagulum du petit-lait et employer ce dernier pour le dosage du sucre, après l'avoir étendu de trois fois son volume d'eau.

On procède à la réduction en prenant toutes les précautions qui ont été indiquées § 161, *b*.

§ 179.

DOSAGE DU SUCRE DE LAIT PAR LE POLARIMÈTRE, D'APRÈS HOPPE-SEYLER.

Dans un grand ballon en verre on verse 40 c. c. de lait, on ajoute 20 c. c. d'une solution d'acétate neutre de plomb modérément concentrée, on agite

avec soin, on adapte au col du ballon un réfrigérant de *Liebig* dirigé par en haut, et l'on chauffe sur une petite flamme jusqu'à ce que le liquide commence à bouillir. On filtre dans une éprouvette en se servant d'un entonnoir couvert, et l'on essaye au polarimètre le liquide transparent, peu coloré et toujours limpide lorsque le lait est frais. Si le lait était très-acide, il faudrait le neutraliser avec du carbonate de soude avant d'y ajouter la solution de plomb. La détermination se fait exactement comme on l'a dit (§ 161, *c*) à propos du dosage du sucre dans l'urine.

Avec l'appareil de *Ventzke-Soleil*, la rotation observée multipliée par 1,44 donne la richesse centésimale du lait en sucre, si l'on emploie un tube de 1 décimètre de long ; avec l'appareil de *Mitscherlich*, le tube ayant une longueur de 2 décimètres, on arrive au même résultat en multipliant par 1,535 le nombre des degrés de la déviation.

§ 180.

DOSAGE DE LA GRAISSE DU LAIT, D'APRÈS BRUNNER-VOGEL.

Dans le tube *a* de l'appareil représenté par la figure 111 (voy. § 5), on introduit un peu de coton que l'on pousse jusque dans la partie rétrécie, puis on fait

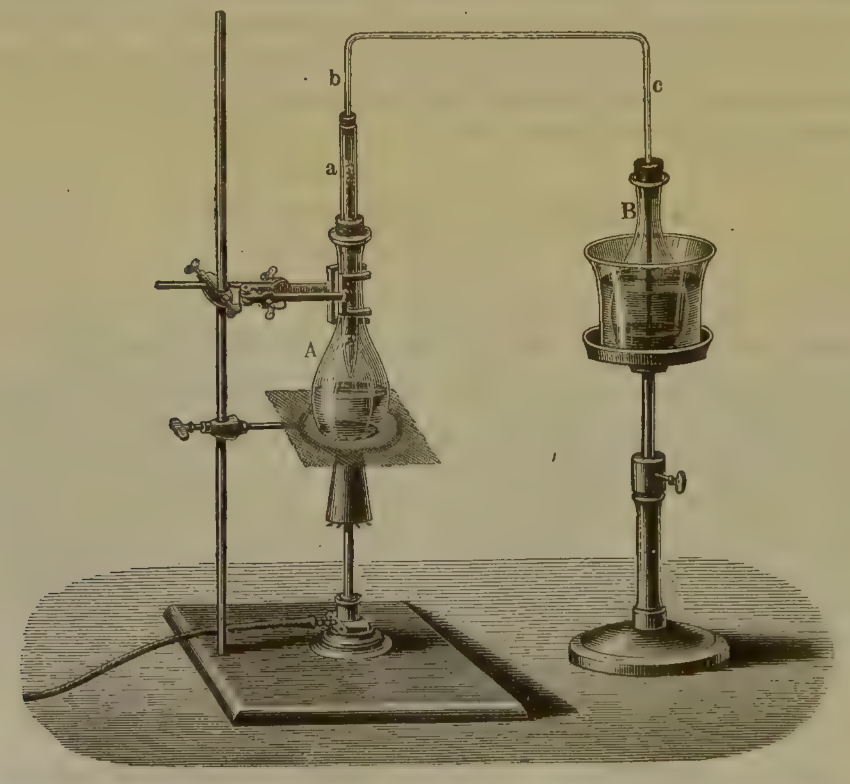


Fig. 111.

tomber par-dessus quelques fragments de pierre ponce bien calcinée. Cela

fait, on laisse couler goutte à goutte de 3 à 5 grammes de lait, de manière à ce que le liquide se répartisse uniformément sur la pierre ponce ; on dessèche le tube au bain d'air à 100°, jusqu'à ce qu'il ne perde plus de poids, et après l'avoir pesé, on l'adapte dans le col du ballon A. En procédant comme il est dit page 10, on épuise à plusieurs reprises avec de l'éther, on enlève le tube, on le dessèche de nouveau et on le pèse. La diminution de poids est égale au poids de la matière grasse du lait.

Exemple du calcul.

Tube avec pierre ponce.	$24^{gr}.669$	
Tube avec pierre ponce et lait.	27 .772	
	$3^{gr}.103$	= lait.
Tube desséché.	$25^{gr}.089$	
Tube après épuisement par l'éther.	24 .906	
	$0^{gr}.183$	= graisse.

C'est-à-dire que le lait renferme 5,894 p. 100 de graisse d'après la proportion :

$$\frac{0.183 \times 100}{3.103} = 5.894.$$

§ 181.

DOSAGE APPROXIMATIF DE LA GRAISSE DU LAIT, D'APRÈS E. MARCHAND.

[Lorsqu'on agite du lait avec de l'éther, celui-ci enlève tout le beurre, dont une partie peut être séparée par une addition d'alcool au mélange.

C'est sur ce principe que repose la méthode proposée par *E. Marchand* pour le dosage du beurre, à l'aide de l'appareil désigné sous le nom de *lactobutyromètre.*

Le lactobutyromètre, tel qu'il a été modifié par *Salleron*, consiste en un tube cylindrique long et étroit, portant trois divisions, qui correspondent chacune à une capacité de 10 c. c. Un anneau en cuivre, mobile à frottement dur le long du tube et gradué empiriquement, indique à la simple lecture la proportion de beurre contenue dans un litre de lait. En regard du premier trait de l'anneau est inscrit le nombre $12^{gr},6$, qui correspond à la quantité de beurre que le mélange d'alcool et d'éther retient en solution ; le trait suivant porte le chiffre 15 grammes, et chacune des divisions suivantes représente 2 grammes ; on évalue par à peu près les subdivisions de 2 grammes.

Lorsqu'on veut faire un essai avec cet appareil, on le remplit de lait jusqu'au premier trait du tube, puis on ajoute deux gouttes de soude, afin de faciliter la séparation du beurre et d'empêcher la caséine de se coaguler ; on ajoute ensuite de l'éther jusqu'au deuxième trait et on agite plusieurs fois après avoir bouché le tube. Enfin, on verse de l'alcool à 86 degrés jusqu'au trait supérieur et on agite vivement. On place ensuite l'appareil bouché dans un cylindre en fer-blanc que l'on remplit avec de l'eau, et l'on chauffe à 40° en allumant de l'alcool dans le petit godet dont le cylindre est muni à sa base. On laisse refroidir, puis on retire le tube et, à l'aide de l'anneau que porte l'instrument, on lit la hauteur de la couche de beurre qui s'est séparée.

Le lactobutyromètre de *Marchand* est surtout convenable pour les constatations judiciaires, et il peut être avantageusement employé en même temps que les autres appareils dont il sera question à propos des falsifications du lait (§ 185. B). Un lait de bonne qualité doit marquer environ 35° au lactobutyromètre.]

§ 182.

DOSAGE DE LA GRAISSE PAR LA MÉTHODE OPTIQUE, D'APRÈS A. VOGEL[1].

Le degré d'opacité du lait non falsifié dépend de la quantité de graisse qu'il renferme, c'est-à-dire du nombre des globules graisseux qui se trouvent dans un volume déterminé. Plus ce nombre est grand, plus le lait est opaque.

D'après la méthode de *A. Vogel*, on détermine le degré d'opacité de la manière suivante : à un volume déterminé d'eau mesuré, on ajoute du lait avec une pipette graduée par 1/2 c. c, et contenant de 6 à 10 c. c., jusqu'à ce qu'un échantillon du mélange versé dans un vase de verre à parois planes et parallèles offrant un écartement de 1/2 centimètre absorbe complétement la lumière émise par une bougie, c'est-à-dire jusqu'à ce que l'image de la flamme disparaisse entièrement lorsqu'on dirige son regard du côté de la flamme à travers le vase contenant le mélange.

Les *appareils nécessaires* pour le dosage de la graisse, d'après la méthode de *Vogel*, sont les suivants :

1. Le *vase à mélanger*, contenant jusqu'à la marque 100 c. c. (fig. 112).

[[1] Cette méthode n'est qu'une modification du procédé imaginé par *Donné* pour apprécier la pureté du lait en mesurant son opacité.

L'instrument employé par *Donné* porte le nom de *lactoscope;* il se compose de deux glaces parallèles, fixées chacune sur un tube de laiton. Les deux tubes se vissent l'un dans l'autre, de façon que les deux glaces peuvent arriver à se toucher. Le pas de la vis étant de 1/2 millimètre, il en résulte que, à chaque tour de l'un des tubes, les glaces s'éloignent ou se rapprochent de cette quantité. Le limbe de l'un des tubes porte un cercle divisé en 50 degrés, qui glisse devant un repère fixé à l'autre tube, de telle sorte que si on ne fait tourner l'un des tubes que d'une seule division, les deux glaces s'éloignent ou se rapprochent de 1/100 de millimètre. Pour faire un essai, on verse dans l'instrument, à l'aide du petit entonnoir dont il est muni, un peu de lait bien mélangé et *récemment extrait.* On se place dans un endroit obscur, à un mètre environ d'une bougie allumée, que l'on regarde à travers l'instrument, puis, vissant plus ou moins le tube intérieur, on s'arrête exactement au point où la flamme cesse d'être visible. Il ne reste plus qu'à lire sur le limbe de l'instrument le degré marqué. Si le lait est pauvre en globules gras, c'est-à-dire en beurre, il faut pour cesser de voir la flamme éloigner les glaces, c'est-à-dire augmenter l'épaisseur de la couche de lait; si, au contraire, il est riche, on est obligé de rapprocher les glaces, c'est-à-dire, d'amincir la couche liquide. La richesse du lait essayé est indiquée sur le cercle gradué, auquel répond un tableau marquant la proportion de beurre pour chaque division de l'instrument. Le lait de vache ordinaire marque 30 à 35, et le lait de mauvaise qualité 40 et au delà.

Le lactoscope est très-commode pour l'examen du lait de femme, parce qu'il permet d'opérer sur de très-petites quantités de liquide. Ce lait, quand il est très-riche, marque 20 à 25.]

2. Le *vase d'épreuve* avec parois planes et parallèles offrant un écartement exactement égal à 1/2 centimètre; il est placé sur un pied en laiton (fig. 113).



Fig. 112. Fig. 113. Fig. 114.

3. La *pipette* (fig. 114).

Manuel operatoire.

On commence par bien agiter le lait à essayer, puis on remplit exactement jusqu'à la marque le vase à mélanger avec de l'eau de fontaine parfaitement limpide. On aspire du lait dans la pipette au-dessus du zéro, on ferme immédiatement l'orifice supérieur de celle-ci avec l'indicateur, et on laisse descendre le lait jusqu'au zéro. Cela fait, on fait couler 3 c. c. de lait dans le vase à mélanger, on agite bien, on verse un peu du mélange dans le vase d'épreuve, et on regarde à travers ce dernier la flamme d'une bougie placée à environ 1 mètre de distance (il est convenable d'opérer dans un lieu sombre). Si l'on distingue encore le cône formé par la flamme, on retourne le liquide dans le vase à mélanger, on ajoute 1 c. c. de lait en plus; on prend un nouvel échantillon après avoir agité, et l'on observe de nouveau la lumière; si son image est encore visible, on ajoute 1/2 c. c. de lait et l'on continue ainsi, jusqu'à ce que le contour du cône lumineux ait complétement disparu. L'essai est alors terminé; on additionne les centimètres cubes de lait employés, et l'on sait maintenant combien pour cent il faut d'un lait pour rendre complétement opaque une couche d'eau de 1/2 centimètre d'épaisseur.

Avec cette donnée, on trouve la richesse centésimale du lait en graisse d'après la formule suivante. Soient m le nombre des centimètres cubes de lait employés et x la richesse en graisse cherchée, on a alors

$$x = \frac{23.2}{m} + 0.23.$$

Si l'on a par exemple employé 3 c. c. d'un lait jusqu'à la fin de l'essai, sa richesse centésimale se calcule de la manière suivante :

$$x = \frac{23.2}{3} + 0.23 = 7.96\ \%.$$

La table suivante contient, calculées d'après cette formule, les richesses centésimales correspondant aux différents nombres de centimètres cubes de lait qu'il peut être nécessaire d'ajouter.

CENTIMÈTRES CUBES DE LAIT EMPLOYÉS	RICHESSE CENTÉSIMALE EN GRAISSE	CENTIMÈTRES CUBES DE LAIT EMPLOYÉS	RICHESSE CENTÉSIMALE EN GRAISSE	CENTIMÈTRES CUBES DE LAIT EMPLOYÉS	RICHESSE CENTÉSIMALE EN GRAISSE
1	23.43	8.5	2.96	24	1.19
1.5	15.46	9	2.86	26	1.12
2	11.83	9.5	2.77	28	1.06
2.5	9.51	10	2.55	30	1.00
3	7.96	11	2.43	35	0.89
3.5	6.86	12	2.16	40	0.81
4	6.03	13	2.01	45	0.74
4.5	5.38	14	1.88	50	0.69
5	4.87	15	1.78	55	0.64
5.5	4.45	16	1.68	60	0.61
6	4.09	17	1.60	70	0.56
6.5	3.80	18	1.52	80	0.52
7	3.54	19	1.45	90	0.48
7.5	3.32	20	1.39	100	0.46
8	3.13	22	1.28		

Si l'on veut essayer de la *crème*, on commence avec 1 c. c., et ensuite on n'ajoute jamais jusqu'à la fin de l'expérience que 1/2 c. c. de crème à la fois.

Cette méthode permet d'effectuer de nombreuses déterminations dans un temps relativement court, mais elle ne donne de bons résultats que si le lait à analyser ne renferme pas de substances étrangères qui augmentent son opacité, comme de l'amidon, de la farine et autres substances analogues.

§ 183.

PRINCIPALES FALSIFICATIONS DU LAIT, LEUR RECHERCHE.

Le *lait de vache* étant une marchandise est sujet à de nombreuses falsifications effectuées dans le but de tromper le consommateur. On trouve mentionnées, dans les traités de police sanitaire et les ouvrages analogues [1],

[1] Voyez notamment, *P. Bolley*. Manuel d'essais et de recherches chimiques, deuxième édition française traduite par le Dr *L. Gautier*. Paris, 1875.

de nombreuses falsifications dont un grand nombre sont à peine admissibles. Nous ne nous occuperons ici que des falsifications les plus ordinaires. Ce sont :

1. La vente de lait entièrement ou partiellement écrémé pour du lait non écrémé.

2. L'addition d'eau ou de lait écrémé à du lait non écrémé.

3. L'addition de *bicarbonate de soude*, afin d'empêcher ou de retarder la coagulation du lait.

4. L'addition d'amidon ou même de farine.

La manière la plus simple et la plus rapide pour découvrir les falsifications mentionnées en 1 et 2 consiste dans l'emploi des moyens suivants :

A. *Essai du lait* d'après la méthode de *Vogel* décrite dans le § précédent; mais, comme on l'a déjà fait remarquer, cette méthode ne peut donner de résultats certains, que lorsque le lait ne renferme pas de substances étrangères susceptibles d'augmenter son opacité.

D'après les expériences de *Vogel*, il faut environ 6 c. c. de lait non écrémé et non falsifié pour donner avec 100 c. c. d'eau, un mélange qui empêche complétement d'apercevoir l'image de la flamme.

Naturellement, la *crème* se comporte autrement, 3,7 c. c. de crème du commerce suffisent pour donner le mélange offrant l'opacité indiquée.

8 c. c. de lait correspondent à une augmentation de l'*eau* d'environ 30 p. 100, soit par addition d'eau ou de lait écrémé, 12 c. c. à une addition d'eau de 50 p. 100.

B. Essai du lait au moyen du *lactodensimètre* et du *crémomètre*.

Cette méthode est tout à fait convenable pour les constatations judiciaires et les personnes non exercées arrivent promptement à obtenir, à l'aide de ce moyen, des résultats suffisamment exacts; elle consiste à effectuer trois observations :

a. Détermination du *poids spécifique du lait non écrémé*.

b. Détermination du *poids spécifique du lait écrémé*.

c. *Mensuration de la couche de crème* qui se sépare d'un certain volume de lait en un temps déterminé.

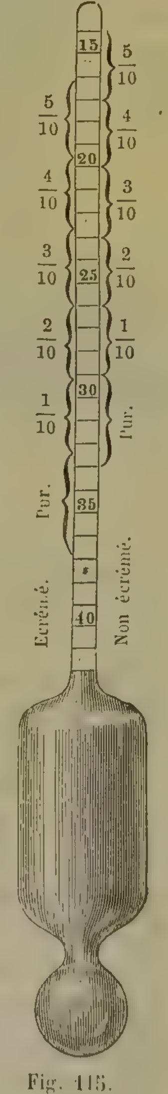


Fig. 115.

Pour déterminer le poids spécifique du lait on se sert du *lactodensimètre de Quévenne* (fig. 115); cet instrument est en principe analogue à un densimètre ordinaire, mais à cause des conditions particulières dans lesquelles se trouve le lait, — il renferme des substances qui sont plus légères que l'eau (beurre), et d'autres qui sont plus lourdes (caséine, sucre de lait, sels) — il est muni d'une échelle spéciale, comme on peut le voir dans la figure ci-jointe.

Le nombre 42 indique le point où l'instrument s'enfonce dans un liquide

ayant un poids spécifique égal à 1,042 (poids spécifique le plus élevé observé pour le lait de vache = 1,040 à 1,041), le nombre 14 désigne le point où l'instrument s'enfonce dans un liquide ayant pour poids spécifique 1,014 (poids spécifique moyen du lait mélangé avec 50 p. 100 d'eau = 1,014 à 1,016). Les autres degrés correspondent naturellement dans le même sens aux poids spécifiques intermédiaires. Les accolades que porte le côté droit de l'échelle (*lait non écrémé*) ont la signification suivante : lorsque l'instrument est employé pour la détermination du poids spécifique d'un lait non écrémé, l'accolade comprenant les nombres 29 à 33, indique que le poids spécifique de ce lait non falsifié oscille entre 1,029 et 1,033. Un poids spécifique compris entre 1,029 et 1,026 indique déjà une addition d'eau de 1/10, etc.

Les accolades du côté gauche de l'échelle sont relatives au *lait écrémé* elles ont du reste la même signification : Le poids spécifique d'un lait écrémé non falsifié (c'est-à-dire non mélangé avec de l'eau) est en moyenne égal à 1,035, mais il oscille entre 1,037 et 1,033, un lait écrémé mélangé avec 50 p. 100 d'eau, pèse entre 1,019 et 1,016, etc.

L'instrument a été gradué pour la température de + 15° centigr. Les poids spécifiques trouvés à l'aide du lactodensimètre à d'autres températures doivent donc être réduits à la température précédente. C'est ce que l'on fait très-simplement à l'aide des tables de corrections qui se trouvent à la fin de cet ouvrage. La table III est pour le lait non écrémé, la table IV pour le lait écrémé. Les nombres compris dans la série horizontale supérieure indiquent les degrés de température, la première série verticale les degrés du lactodensimètre. La correction s'effectue au moyen des autres séries verticales qui correspondent aux différents degrés de température et qui représentent les degrés du lactodensimètre corrigés, c'est-à-dire ramenés à + 15°. Lorsqu'on veut se servir de ces tables, on cherche le degré thermométrique observé dans les nombres de la série horizontale supérieure, et on part de ce nombre en descendant dans la série verticale correspondante jusqu'à celui qui, dans la série horizontale où il se trouve, correspond au degré observé sur le lactodensimètre. Si l'on avait par exemple, un lait marquant 28 au lactodensimètre à + 27°, sa densité réduite à 15° serait 30,8, etc.

Pour mesurer la couche de crème que sépare le lait en un temps déterminé on se sert du *crémomètre de Chevallier* représenté par la figure 116. C'est une éprouvette cylindrique exactement calibrée et divisée en 100 degrés du point zéro jusqu'à son fond ; les degrés indiquent la richesse centésimale en crème. Pour se servir de cet instrument, on verse le lait non écrémé, préalablement bien agité, jusqu'au point zéro et l'on abandonne le tout au repos pendant vingt-quatre heures à une température de 11 à 12°. Au bout de ce temps, on lit le nombre de divisions occupées par la crème. De bon lait de vache non falsifié donne de 10 à 14 p. 100 de crème. Le crémomètre est surtout très-utile comme moyen de contrôle dans les cas où le lactodensimètre a donné un résultat douteux.

On commence toujours l'essai du lait par la détermination du poids spé- du liquide non écrémé et agité avec beaucoup de soin.

On remplit le crémomètre jusqu'à deux doigts au-dessous de son bord, on détermine la densité à l'aide du lactodensimètre, on note le degré observé, on plonge un thermomètre; au bout de deux minutes, on note la température, et l'on effectue la correction à l'aide de la table n° III. Dans la plupart des cas, ce premier essai sera suffisant pour que l'on puisse se prononcer avec certitude. Si cela n'est pas, on procède comme il suit :

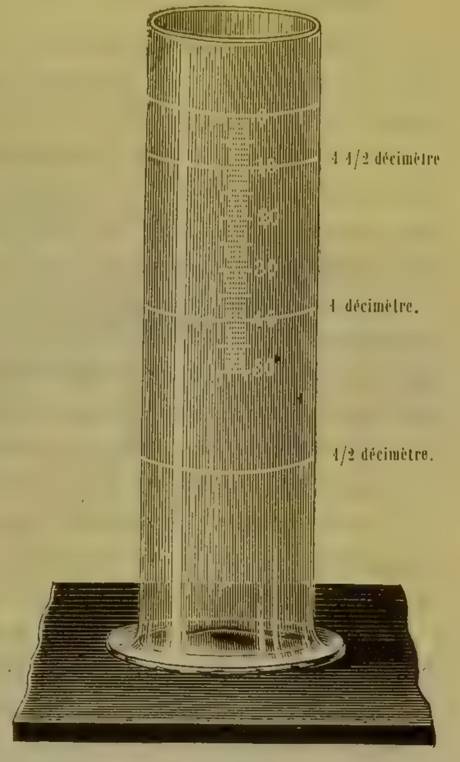


Fig. 116.

On remplit le crémomètre exactement jusqu'au zéro avec du lait bien mélangé, et après vingt-quatre heures de repos, on note la hauteur de la couche de crème formée. A l'aide d'une petite cuiller hémisphérique on enlève ensuite complétement la crème, et avec le lactodensimètre on détermine, en procédant d'ailleurs comme précédemment, la densité, puis la température du lait écrémé, et l'on fait la correction relative à la température.

Recherche du bicarbonate de soude. — Si la quantité ajoutée n'est pas trop faible, on découvre cette falsification très-simplement de la manière suivante : On mélange le lait avec au moins le double de son volume d'alcool, on filtre pour séparer la caséine précipitée, lorsque le liquide est devenu clair, et on évapore le liquide filtré au bain-marie. Le résidu *fait effervescence* avec les acides. On peut aussi carboniser le lait à essayer, épuiser le charbon avec de l'eau, concentrer la solution aqueuse, et voir si une addition d'acide chlorhydrique produit une *vive* effervescence. Ce n'est que dans ce cas que l'expérience peut être considérée comme probante, parce que la cendre du lait renferme constamment des carbonates alcalins.

Recherche de l'amidon ou de la farine. — Lorsqu'on connait les caractères microscopiques de l'amidon, on peut sans difficulté, découvrir à l'aide du microscope si cette matière a été ajoutée au lait. La recherche chimique n'est pas non plus difficile. Si on mélange du lait renfermant de l'amidon avec une *solution d'iode*, il se colore immédiatement en *bleu* plus ou moins intense.

§ 184.

DÉTERMINATION DES TACHES DE LAIT ET DE COLOSTRUM SUR LE LINGE, ETC.

Le chimiste, le médecin, etc., sont quelquefois appelés à décider si des taches existant sur une chemise ou sur une autre pièce de linge sont produites par du lait ou du colostrum.

Les *taches de lait* sont généralement jaunâtres, un peu roides au toucher et leurs contours sont nettement limités. Si l'on ramollit de pareilles taches avec un peu d'eau, et si l'on porte une goutte du liquide sous le microscope, on reconnaît ordinairement sans difficulté les globules graisseux.

1. On mélange une partie de l'extrait aqueux filtré avec une gouttelette d'*acide acétique;* s'il y a de la caséine, on obtient un trouble floconneux soluble dans un excès d'acide acétique; le *ferrocyanure de potassium* produit également un trouble ou un précipité dans la solution acétique.

2. On épuise une partie des taches par l'*éther* avec addition d'une goutte de lessive de potasse et l'on évapore l'extrait éthéré qui laisse la graisse.

3. Si le nombre des taches le permet, on en épuise une autre avec de l'esprit-de-vin à 50 ou 60 degrés, et dans le liquide filtré on recherche le *sucre* au moyen de la liqueur de *Fehling*.

La production de ces trois réactions est suffisante pour que l'on puisse être complétement fixé sur la nature des taches.

[Les *taches de colostrum* empèsent fortement le linge qui devient rude au toucher; elles ont une coloration jaunâtre uniforme, si c'est du colostrum d'un jour, et leur centre est entouré d'une portion grisâtre, si le liquide est de deux à trois jours ou plus.

Quand on fait macérer ces taches dans de l'eau distillée, même si elles datent de plusieurs mois, on distingue, dans le liquide examiné au microscope, les corpuscules granuleux du colostrum et quelques rares globules graisseux.

En traitant les taches par l'acide acétique et l'éther, les globules graisseux disparaissent en grande partie, mais non complétement; la plupart de ceux que l'on retrouve sont déformés et présentent quelquefois une forme analogue à celles des larmes bataviques. Quelques corps granuleux persistent également.

On peut également rechercher la caséine et le sucre à l'aide des réactifs indiqués précédemment.]

CHAPITRE III

ANALYSE DU SANG, DU CHYLE, DE LA LYMPHE, DU PUS ET DES LIQUIDES SÉREUX

§ 185.

Sous le titre de liquides séreux, nous comprenons les liquides normaux, tels que le liquide cérébro-rachidien, la sérosité du péricarde, la synovie, l'eau de l'amnios, l'humeur aqueuse, les larmes ainsi que les épanchements pathologiques, dits hydropiques. Comme ils sont tous des dérivés plus ou moins directs du sang, ils renferment une partie des éléments de ce dernier, et ils doivent être analysés d'après des méthodes analogues à celles que l'on emploie pour le sérum sanguin, duquel ils dérivent.

Relativement aux caractères chimiques, la même chose s'applique aux liquides nutritifs désignés sous les noms de chyle et de lymphe qui se transforment en sang, et il en est de même pour la sécrétion des plaies, c'est-à-dire pour le pus.

I. — Analyse du sang.

§ 186.

Caractères physiques du sang. — Le sang de l'homme et des vertébrés des classes supérieures est un liquide un peu épais, visqueux, rouge cerise clair ou foncé, complètement opaque, d'une odeur faible, mais particulière et d'une saveur fade et saline. Le poids spécifique du sang de l'homme oscille entre 1,045 et 1,075. La température du sang en circulation dans les veines varie de 34°,02 à 41°,03.

Considéré au point de vue anatomique, le sang se compose d'éléments histologiques, qui s'y trouvent suspendus, et du plasma qui est une dissolution de certains principes. Les éléments histologiques, qui ne sont qu'en suspension dans le sang, sont :

a. Les globules rouges, ou cellules sanguines. Voyez *Funke*, *Atlas*, pl. XI et XII.

b. Les globules blancs ou leucocytes.

c. De petites granulations moléculaires.

Relativement à ces éléments organisés, nous renvoyons aux traités de physiologie, d'histologie et de chimie physiologique.

Si l'on verse du sang étendu d'eau dans l'*hématinomètre* (fig. 30, p. 58) et si l'on place ce dernier devant la fente du spectroscope, entre celui-ci et une flamme de pétrole, on observe les phénomènes décrits avec détails, § 48, page 106, et si le liquide est suffisamment étendu, on aperçoit notamment les deux bandes d'absorption caractéristiques de l'*oxyhémoglobine* (fig. 117-1). Si l'on expulse l'oxygène du sang par l'acide carbonique ou par l'hydrogène,

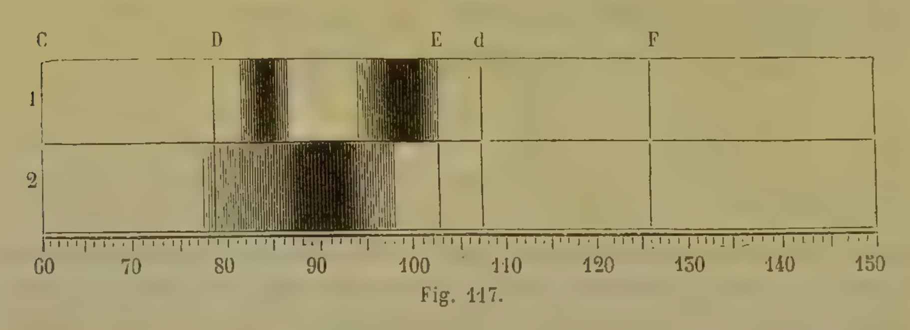


Fig. 117.

on voit apparaître, à la place de ces deux bandes nettement limitées, une bande plus large, diffuse, située entre les 2 raies D et E de *Frauenhofer* (fig. 117-2).

§ 187.

ÉLÉMENTS NORMAUX DU SANG.

Ce sont :

Eau, *fibrine* (fibrinogène et fibrinoplasmine), *albumine*, *hémoglobine*, *graisses* et *sels alcalins à acides gras*, *lécithine*, *cholestérine*, une très-petite quantité d'*urée*, de *sucre*, de *créatine* et de *créatinine*, et enfin *acide urique* (quoique la présence constante de ce corps soit difficile à admettre). Des sels inorganiques : *phosphates*, *sulfates* et *carbonates alcalins*, *chlorure de sodium* et *chlorure de potassium*, *phosphate de chaux* et *phosphate de magnésie*, *fer* et traces de *silice*.

Des gaz : *oxygène*, *azote* et *acide carbonique*.

Parmi ces principes, l'hémoglobine, la lécithine et le fer (en combinaison avec l'hémoglobine) appartiennent exclusivement aux éléments histologiques du sang, aux globules sanguins.

Les autres se rencontrent soit dans le plasma et les globules, comme l'eau et les sels inorganiques, soit, et exclusivement, dans le plasma : ce sont la fibrine, l'albumine, la graisse et les sels à acides gras, la cholestérine, l'urée, le sucre, la créatine et la créatinine et l'acide urique.

§ 188.

CARACTÈRES CHIMIQUES GÉNÉRAUX DU SANG NORMAL.

1. Lorsque le sang est soustrait à l'influence vitale, par suite de l'arrêt des battements du cœur avec la cessation de la vie ou de sa sortie des vaisseaux, il éprouve une altération qui se termine par sa *coagulation* complète; ce phénomène, dû au passage de la fibrine à l'état insoluble, se produit uniformément et presque en même temps dans la masse du sang tout entière. La fibrine en se séparant entraîne avec elle les globules sanguins, se rétracte plus ou moins et forme le *caillot;* les éléments du plasma restés en dissolution constituent le *sérum*, liquide vert jaunâtre ou jaune pur, nettement alcalin, quelquefois blanchâtre et trouble (*sang blanc*, *sérum blanc*). Ce trouble est dû soit à des corpuscules graisseux en suspension, soit à la présence d'un corps albuminoïde finement divisé.

Dans certaines circonstances, dans quelques maladies notamment, la surface du caillot sanguin offre, dans une épaisseur variable, une coloration non pas rouge, mais blanc grisâtre ou même blanc jaunâtre et en même temps, dans quelques cas, elle est creusée en forme d'écuelle : *couenne*, *crusta inflammatoria.*

La production de la couenne est due à ce que la coagulation de la fibrine n'a lieu que quand les globules sanguins ont déjà descendu, à la faveur de leur pesanteur propre, à une certaine profondeur de la colonne liquide ; la couenne est par conséquent le caillot moins les globules, c'est-à-dire la fibrine. Les circonstances suivantes doivent être regardées comme très-favorables à la formation de la couenne : 1° coagulation lente, c'est-à-dire retardée; 2° précipitation rapide des globules sanguins ; 3° augmentation de la quantité de la fibrine.

2. Si au lieu d'abandonner le sang au repos au sortir de la veine, on le bat pendant quelques minutes avec un petit balai d'osier ou une baguette de verre, la fibrine se coagule en masses filamenteuses presque incolores ou en grumeaux, qui s'attachent au balai ou à la baguette.

3. La coagulation du sang peut être empêchée ou au moins retardée par différents agents chimiques. Les principales substances qui agissent dans ce sens sont le *phosphate acide de soude cristallisé*, l'*azotate de potasse*, le *chlorure de sodium*, le *chlorure de potassium*, l'*acétate de potasse* et le *borate de soude* (borax). Cependant ces sels doivent être ajoutés en assez grande quantité. La coagulation est aussi empêchée ou retardée, lorsque le sang contient une grande quantité d'*acide carbonique*, ainsi que quand il est mélangé avec des *alcalis caustiques* ou *carbonatés*.

4. Si l'on mélange du sang défibriné, c'est-à-dire dépouillé de sa fibrine par le battage, avec 5 ou 6 fois son volume d'une solution de *sel de Glauber* saturée à froid, le sang peut être filtré, c'est-à-dire que les globules sanguins

restent presque entièrement sur le filtre, mais partiellement décomposés, et il s'écoule un liquide n'offrant qu'une coloration rougeâtre pâle. Le sang à l'état naturel, excepté celui de la grenouille, ne peut pas être filtré à travers le papier, mais à l'aide d'un filtre en porcelaine (fig. 4).

5. Lorsqu'on chauffe du sang, même lorsqu'il est défibriné, il se coagule en une bouillie colorée en brun rouge, à cause de l'albumine qu'il renferme. Le sang frais est également transformé en une bouillie un peu épaisse par l'*alcool*, les *acides minéraux*, les *sels métalliques* et l'*acide tannique*, transformation due à l'action exercée par ces substances sur les matières albuminoïdes du sang.

6. L'*oxygène* injecté dans le sang colore ce dernier en rouge clair, l'*acide carbonique* en rouge cerise foncé. Si l'on fait passer dans le sang alternativement un courant d'oxygène et un courant d'acide carbonique, il se transforme quelquefois en une bouillie cristalline d'hémoglobine, qui se produit facilement surtout avec le sang du chien et avec celui du chat.

7. Le *gaz chlore* décolore le sang très-promptement et le convertit en une bouillie vert jaunâtre visqueuse.

8. L'*hydrogène sulfuré* produit également une coloration rouge vert sale en décomposant l'hémoglobine.

9. L'*oxyde de carbone* colore le sang en rouge violet ; un courant de ce gaz expulse l'oxygène de l'hémoglobine ; au contraire, l'oxyde de carbone contenu dans le sang (hémoglobine oxycarbonée, voy. § 48, page 108) ne peut pas être chassé par un courant d'oxygène (ce qui explique l'action nuisible de l'oxyde de carbone), mais par le *bioxyde d'azote*.

10. L'*hydrogène arsénié* et l'*hydrogène antimonié*, les sels des acides biliaires, l'agitation avec de l'éther, la congélation et le dégel alternatifs, ainsi que d'autres combinaisons chimiques, telles que le chloroforme, l'amylène, etc., convertissent le sang en un liquide rouge foncé transparent, en faisant passer le contenu des globules dans le plasma ; tous ces agents favorisent aussi la séparation de l'hémoglobine cristallisée.

11. Le papier imbibé de *teinture de gaïac* est bleui par le sang défibriné étendu d'eau.

12. Si l'on agite du sang étendu avec de l'*acide iodhydrique* et de l'*empois d'amidon*, ce dernier est bleui.

13. Le *peroxyde d'hydrogène* est décomposé assez rapidement par le sang défibriné.

14. Si l'on évapore du sang à sec au bain-marie, on obtient un résidu rouge brun foncé, qui carbonisé et incinéré, donne une cendre colorée en rouge par du peroxyde de fer. On obtient une cendre encore plus riche en fer, si l'on fait bouillir le résidu pulvérisé avec de l'alcool sulfurique, si l'on évapore la solution rouge foncé et si l'on incinère le résidu de l'évaporation.

15. Lorsqu'on fait bouillir pendant une ou deux minutes avec de l'*acide acétique cristallisable* du sang desséché auquel on a ajouté une trace de *sel marin*, on obtient une solution rouge brun, devenant promptement noirâtre

et laissant déposer un sédiment brillant, qui se compose de cristaux d'*hémine*. (Voy. § 49.)

Le *sérum sanguin*, qui est un liquide plus ou moins jaune, jaune vert ou même rougeâtre, et généralement faiblement alcalin, se coagule à l'ébullition, comme le sang, à cause de l'albumine qu'il renferme; seulement ici le coagulum n'est pas rouge, mais jaunâtre ou blanc gris. Il est précipité tout comme le sang lui-même par l'alcool, les acides minéraux et les sels métalliques. Si l'on verse du sérum dans de l'eau bouillante, en ayant soin de détruire en même temps la réaction alcaline à l'aide d'une couple de gouttes d'acide acétique, l'albumine se coagule en gros flocons faciles à séparer par filtration, et le liquide filtré est parfaitement clair.

Si l'on étend fortement le sérum sanguin avec de l'*eau*, il se trouble, et si l'on fait passer un courant rapide d'*acide carbonique*, il se sépare de la *paraglobuline* sous forme d'un précipité floconneux blanc et léger; si au liquide séparé par filtration de ce précipité on ajoute une trace d'acide acétique, il se précipite un corps blanc pulvérulent qui est de l'*albuminate de soude*.

Le *plasma du sang* — le sang moins les globules ou le sérum plus la fibrine — peut être extrait d'un sang dont les globules se déposent avant que la séparation de la fibrine commence. Le sang du cheval est dans ce cas. Le plasma du sang de cheval reste liquide pendant longtemps à 0°, mais au-dessus de 0°, il se coagule très-promptement par suite de la séparation de la fibrine.

§ 189.

ÉLÉMENTS ANORMAUX DU SANG.

Ce sont les corps suivants :

Acides gras volatils (acides formique, acétique et butyrique), *acides biliaires*, *pigments biliaires*, *sarkine*, *gélatine*, *acide lactique*, *leucine* et *tyrosine*, et *carbonate d'ammoniaque*.

On peut retrouver dans le sang, comme éléments accidentels, toutes les substances qui, introduites dans l'organisme, passent dans le sang et n'y sont pas immédiatement métamorphosées ou brûlées; tels sont les *poisons métalliques*, les *alcaloïdes* et l'*acide cyanhydrique*. Enfin nous devons aussi mentionner l'*oxyde de carbone* (dans les empoisonnements par les vapeurs de charbon).

§ 190.

ANALYSE CHIMIQUE DU SANG.

L'analyse chimique du sang peut avoir des buts différents. On a en vue l'étude approfondie de certains points non encore suffisamment élucidés, la détermination qualitative et la séparation des éléments du sang, la recherche

de substances qu'on ne rencontre pas ordinairement dans le sang ou qui n'y ont pas encore été trouvées; ou bien on veut connaître les rapports pondéraux dans lesquels se trouvent les éléments les plus importants, et dont la détermination peut avoir lieu par les pesées. Dans le premier cas, on exécute une analyse *qualitative* du sang, et dans le second une analyse *quantitative*.

§ 191.

ANALYSE QUALITATIVE DU SANG.

Dans la première partie de cet ouvrage, on a déjà donné la plupart des indications nécessaires pour la préparation et la détermination des éléments qui se rencontrent dans le sang normal ou pathologique.

Nous ne donnons ici que les méthodes les plus convenables pour rechercher les combinaisons suivantes, qui généralement ne se trouvent dans le sang qu'en très-petites quantités.

1. — *Recherche de l'urée.*

Le mieux est d'employer pour cette recherche le sérum que l'on obtient en laissant coaguler une quantité de sang aussi grande que possible, et séparant ensuite par décantation le sérum du caillot. On mélange ce liquide avec trois ou quatre fois son volume d'alcool très-rectifié, on laisse reposer plusieurs heures, on filtre, on évapore presque à sec le liquide filtré au bain-marie, on épuise complétement le résidu par l'alcool absolu, on filtre, on évapore de nouveau au bain-marie, on dissout le résidu dans un peu d'eau, on filtre, on précipite les phosphates par l'eau de baryte, on élimine l'excès de baryte au moyen d'un courant d'acide carbonique, on filtre encore, on évapore à consistance sirupeuse, on place la capsule contenant le résidu sur de la neige ou dans de l'eau aussi froide que possible, on ajoute quelques gouttes d'acide azotique concentré pur, et l'on abandonne le tout pendant quelque temps. On étudie, d'après le § 105, les caractères microscopiques, microchimiques et chimiques de la cristallisation d'azotate d'urée.

2. — *Recherche de l'acide urique.*

Comme pour la recherche de l'urée, le mieux est de se servir du sérum d'une quantité de sang aussi grande que possible. On sépare l'albumine en faisant bouillir le sérum étendu de deux ou trois fois son volume d'eau, et ajoutant quelques gouttes d'acide acétique ; on passe sur un filtre en toile, on évapore la colature à sec au bain-marie, on fait bouillir le résidu plusieurs fois avec de l'eau et l'on filtre le liquide bouillant. On évapore le liquide filtré à un très-petit volume et on l'abandonne à lui-même pendant quelques jours, après l'avoir mélangé avec de l'acide acétique concentré. Au bout de ce temps, on procède à l'examen microscopique et chimique

des cristaux d'acide urique qui se sont séparés (voy. § 92) (*Hoppe-Seyler*).

On peut aussi procéder de la manière suivante :

On étend avec de l'eau du sang défibriné, puis on chauffe à l'ébullition après addition d'un peu d'acide sulfurique étendu et l'on filtre. Après avoir modérément concentré le liquide filtré au bain-marie, on le précipite par l'eau de baryte, et on élimine l'excès de baryte en ajoutant la quantité d'acide sulfurique exactement nécessaire. On concentre à un petit volume le liquide filtré et on le précipite par l'alcool absolu. On introduit le précipité d'urate alcalin dans de l'acide chlorhydrique étendu où il se dissout, et au bout de quelques heures l'acide urique se sépare en beaux cristaux (*G. Meissner*).

Garrod recherche l'acide urique dans le sang des arthritiques à l'aide du procédé suivant :

Dans un vase de verre ayant environ 8 centimètres de diamètre et 8 millimètres de profondeur, on verse de 4 à 8 grammes de sérum, puis on ajoute de 6 à 12 gouttes d'acide acétique, modérément concentré, et l'on mêle bien. On place ensuite dans le liquide un fil de lin long de 3 centimètres environ, et on l'immerge à l'aide d'une petite baguette de verre. On laisse reposer dans un lieu modérément chaud, jusqu'à ce que le sérum se soit à peu près évaporé. L'acide urique s'est alors déposé sur le fil sous forme de cristaux, et on peut en faire l'examen chimique et microscopique.

3. — *Recherche de la créatine et de la créatinine.*

Après avoir précipité les matières albuminoïdes du sérum par l'ébullition et quelques gouttes d'acide acétique, on filtre, on précipite le liquide filtré par l'acétate de plomb basique, on filtre de nouveau, on élimine le plomb par un courant d'hydrogène sulfuré, et l'on procède ensuite d'après les § 112 et 113.

4. — *Recherche du sucre.*

On mélange du sérum ou du sang défibriné avec 4 volumes d'alcool à 90°; au bout de quelques heures, on filtre pour séparer le précipité, on acidifie légèrement le liquide filtré avec de l'acide acétique, on chauffe à l'ébullition, on filtre de nouveau, on évapore à sec au bain-marie le liquide filtré, on épuise le résidu par l'esprit-de-vin froid, on filtre pour séparer la partie insoluble, on évapore de nouveau au bain-marie, on reprend le résidu par l'eau chaude, et dans la solution aqueuse on recherche le sucre, d'après le § 63, II, page 136.

5. — *Recherche des sels inorganiques du sang.*

Ils ne peuvent être recherchés que dans la cendre du sang. On procède dans ce but comme pour la recherche des sels inorganiques de l'urine (§ 139, *k*).

6. — *Recherche des acides biliaires.*

On se sert pour cette recherche du sérum sanguin, dont on élimine les matières albuminoïdes par ébullition, et l'on procède avec le liquide filtré d'après le § 102, II, page 204.

7. — *Recherche des pigments biliaires.*

Dans l'ictère ces corps se trouvent ordinairement dans le sang ; si leur quantité n'est pas trop faible, le sérum qui se sépare, après la coagulation de la fibrine, offre une coloration jaune foncé plus ou moins intense, ou même jaune verdâtre.

Si à un pareil sérum on ajoute de l'acide azotique, l'albumine qui se sépare présente une couleur vert bleu, mais quelquefois aussi les teintes de passage au rouge et au jaune. La méthode d'*Huppert* (voyez § 124, B, page 244) peut également être employée pour la recherche des pigments biliaires dans le sang.

8. — *Recherche de l'acide lactique.*

On se sert pour cette recherche du sérum, et l'on procède d'après le § 86, page 171.

9. — *Recherche de la leucine et de la tyrosine.*

Ces corps se rencontrent dans le sang, principalement dans l'*atrophie aiguë du foie.* Pour les rechercher on procède comme il suit : on verse dans l'eau bouillante du sang défibriné ou du sérum, afin de précipiter l'albumine, on filtre pour séparer le coagulum, on réduit le liquide filtré avec l'eau de lavage au tiers environ du volume primitif, on précipite par l'acétate de plomb basique, on filtre, on élimine le plomb par un courant d'hydrogène sulfuré, on filtre de nouveau et l'on évapore à cristallisation. Si le sang renfermait de la tyrosine, celle-ci se sépare généralement en groupes étoilés de cristaux flottant à la surface du liquide, et dont on fait l'examen microscopique et chimique d'après le § 114. Par un long repos ou après concentration, l'eau mère dépose de la leucine en cristaux mamelonnés ou sous forme d'un sédiment grenu, dont on étudie les caractères chimiques et microscopiques d'après le § 115.

10. — *Recherche de l'ammoniaque.*

Les méthodes suivantes sont les plus convenables pour la recherche de l'ammoniaque :

1. On fait couler le sang ou le liquide séreux directement dans un petit vase de verre plat muni d'un couvercle, et l'on procède, d'après *Brücke*, exactement comme il a été dit § 140, 13. *a*, page 268.

2. On se sert de l'appareil imaginé par *Kühne* et *Strauch* (fig. 118).

Le ballon B est destiné à recevoir le liquide dans lequel on doit rechercher l'ammoniaque, A est un appareil à hydrogène, *a* un appareil à dessécher qui est rempli de perles de verre ou de pierre ponce imbibées d'acide sulfurique; il communique d'une part avec l'appareil à hydrogène et d'autre part avec le ballon B, qui est muni d'un bouchon percé de trois trous. L'un de ces trous reçoit un tube recourbé s'adaptant dans le bouchon de *a*, et descendant dans le ballon au-dessous du niveau du liquide; dans l'autre pénètre un tube de verre *b* s'enfonçant aussi dans le liquide; ce tube se termine extérieurement par une courte branche que l'on peut fermer à l'aide d'une pince et d'un caoutchouc. Le troisième est traversé par un tube recourbé dont une extrémité ne dépasse qu'un peu le bouchon, tandis que

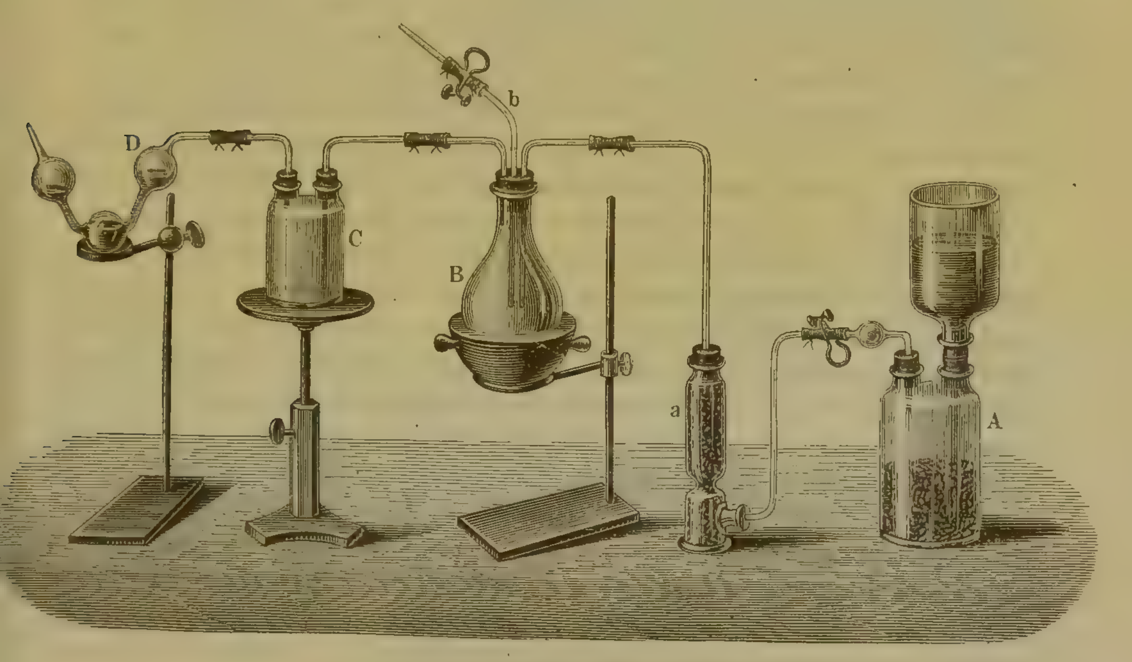


Fig. 118.

l'autre branche, plus longue, descend presque jusqu'au fond du flacon de *Woulf* C. Ce flacon sert à recevoir l'écume qui pourrait être entraînée du vase B par le courant gazeux. L'autre tubulure est unie par un tube recourbé, comme le montre le dessin, avec l'appareil D, qui contient une certaine quantité de réactif de *Nessler* (voy. § 14, page 51).

Lorsqu'on veut mettre l'appareil en activité, on ferme d'abord le tube *b* au moyen de la pince, on fait en sorte que tous les joints soient parfaitement hermétiques, et on fait dégager l'hydrogène de A (avec du zinc et de l'acide sulfurique chimiquement purs). Lorsque l'appareil est rempli d'hydrogène, on adapte au flacon C le tube à boules D contenant le réactif de *Nessler*, et par le tube *b* on fait couler, dans le ballon B, directement de la veine, le sang dans lequel on doit rechercher l'ammoniaque, on referme *b* et

on fait passer un courant continu d'hydrogène à travers l'appareil. L'ammoniaque libre contenue dans le sang est déplacée par l'hydrogène et se rend dans l'appareil D, où se trouve le réactif de *Nessler*. Lorsque l'ammoniaque n'est pas en quantité trop faible, il s'y produit un précipité brunâtre, et une coloration jaune rougeâtre se manifeste en présence de la moindre trace de ce corps.

Si, après avoir fait passer pendant longtemps le courant gazeux, la réaction ne se produit pas, on élève peu à peu la température du ballon à 60° ou 70°.

11. — *Recherche de l'oxyde de carbone dans le sang.*

A la suite des empoisonnements par l'oxyde de carbone, on peut, en procédant à la recherche aussi rapidement que possible, reconnaître ce gaz dans le sang à l'aide du spectroscope, et au changement de couleur que lui fait éprouver une solution de soude modérément concentrée.

1. Si l'on mélange du sang contenant de l'oxyde de carbone avec un excès de *lessive de soude* modérément concentrée, il prend une coloration *rouge cinabre clair*, tandis que le sang ordinaire traité de la même manière se transforme immédiatement en une masse brun noir visqueuse.

2. Si en opérant exactement comme on l'a dit précédemment (§ 12), on place devant la fente du spectroscope du sang contenant de l'oxyde de carbone, après l'avoir étendu d'une quantité d'eau suffisante, on obtient deux bandes d'absorption qui ressemblent beaucoup à celles de l'oxyhémoglobine, seulement la bande α (dans le jaune, à droite de la raie D) se trouve un peu plus vers la raie E. Si on traite un pareil sang par des agents réducteurs, comme le *protoxyde d'étain*, le *sulfure d'ammonium* (voyez § 48, page 108), ces bandes d'absorption ne disparaissent pas même au bout de plusieurs jours, et on ne voit pas non plus la bande d'absorption γ de l'hémoglobine réduite, tandis que si l'on traite l'oxyhémoglobine par les agents réducteurs nommés précédemment, ces bandes d'absorption disparaissent très-rapidement et sont remplacées par la bande diffuse γ.

§ 192.

ANALYSE QUANTITATIVE DU SANG.

A. — Analyse du sang avec tous ses éléments.

Plusieurs des méthodes autrefois fréquemment employées pour l'analyse quantitative du sang, comme celles de *Scherer*, de *Becquerel* et *Rodier*, de *Figuier* et *Dumas*, reposent en partie sur des hypothèses qui, par suite des progrès rapides de la science, ont été la plupart reconnues inexactes. Nous en dirons autant de la méthode de *C. Schmidt*, autrefois la plus parfaite pour la détermination des globules ou plus exactement de l'hémoglobine. C'est pourquoi nous ne donnons dans les paragraphes suivants, pour le dosage des éléments les plus importants, que les méthodes qui, dans l'état ac-

tuel de la science, ont été reconnues les plus exactes, et qui en même temps semblent les plus convenables pour les recherches physiologiques et pathologiques. Nous avons surtout en vue le sang de l'homme et celui des mammifères des ordres élevés.

L'analyse du sang se divise en l'analyse du sang avec tous ses éléments et en celle du sérum. Afin d'avoir la matière nécessaire pour ces deux analyses, il est convenable de battre une partie du sang à analyser immédiatement après sa sortie de la veine, afin d'en séparer la fibrine, et d'en laisser une autre partie se coaguler spontanément. On procède exactement comme il est dit dans les paragraphes suivants.

§ 193.

1. — DOSAGE DE LA FIBRINE.

a. — *Méthode de Becquerel et Rodier.*

Dans un petit vase de verre étroit, à parois élevées, dont le poids a été exactement déterminé avec celui d'une baguette de verre, on recueille environ 30 à 40 grammes de sang ; à l'aide de la baguette, on bat immédiatement le sang au sortir de la veine, jusqu'à ce que la fibrine se soit complétement séparée en une masse fibreuse ou granuleuse, ce qui exige ordinairement de 5 à 10 minutes. Après avoir couvert le vase, on l'abandonne à lui-même avec la baguette de verre, jusqu'à ce que le sang ait pris la température de l'air, puis on en détermine le poids. Si l'on retranche de ce dernier le poids déjà connu du vase avec la baguette, on obtient le poids du sang employé pour le dosage de la fibrine. Sur une éprouvette ou sur un gobelet de verre on tend un morceau de toile forte, mais pas trop grossière, et l'on verse pardessus le sang avec la fibrine séparée ; le sang défibriné traverse le tissu, tandis que la fibrine reste dessus. Lorsque tout le sang s'est écoulé, on rapproche les quatre coins de la toile, on en forme un petit sac, à l'aide d'un fil un peu fort, on lie solidement au-dessus de la fibrine en prenant la précaution de ne comprendre aucune particule de cette substance dans la ligature ; on place le tout sous l'eau et on malaxe avec soin entre les doigts, en renouvelant l'eau fréquemment, jusqu'à ce que ce liquide ne se colore plus en rougeâtre. On ouvre le sac, on porte la masse de fibrine, qui est maintenant tout à fait blanche ou tout au plus rougeâtre, sur un verre de montre exactement pesé, et à l'aide d'une pince et en s'aidant d'une loupe on enlève les particules restées sur le tissu pour les réunir à la masse principale. Le verre de montre avec la fibrine est desséché au bain d'air à 110°, jusqu'à ce qu'il ne perde plus de poids, et l'on obtient ainsi, en retranchant le poids du verre de montre, celui de la fibrine contenue dans la quantité de sang employée.

b. — Méthode d'Hoppe-Seyler.

Pour recueillir et battre le sang on se sert d'un petit gobelet de verre, qui peut être fermé au moyen d'une coiffe en caoutchouc munie d'un ajutage. Ce dernier est traversé par le manche d'un petit agitateur en baleine, dont la portion inférieure élargie touche presque le fond du gobelet de verre, lorsque la coiffé est en place.

On commence par peser l'appareil après l'avoir bien desséché. On enlève la coiffe de caoutchouc et l'on recueille dans le vase, immédiatement au sortir de la veine, 30 ou 40 grammes du sang à analyser, on remet la coiffe en place et on bat le sang pendant environ 10 minutes, au moyen de l'agitateur. On laisse complétement refroidir, on pèse et l'on connaît ainsi le poids de l'appareil, plus celui du sang qu'il renferme; la coiffe en caoutchouc empêche qu'il ne se perde de l'eau par évaporation.

On enlève ensuite la coiffe, on remplit presque complétement le gobelet avec de l'eau distillée, on l'agite fortement, on laisse la fibrine se déposer, on décante le liquide clair qui surnage, dans un autre gobelet de verre, et l'on ajoute une nouvelle quantité d'eau contenant quelques gouttes de solution de sel marin. On brasse bien et l'on filtre sur un petit filtre desséché à 110°, et pesé. A l'aide d'une pince bien propre, on enlève les particules de fibrine qui adhèrent encore à la baleine et on les porte sur le filtre. On lave la fibrine sur le filtre avec de l'eau pure (en se servant de la pompe aérohydrique ou de l'appareil à deux flacons), jusqu'à ce que l'eau de lavage filtre incolore et que la fibrine elle-même offre tout au plus une couleur rose clair. On lave ensuite deux ou trois fois avec de l'alcool bouillant, et on dessèche au bain d'air, à 110 ou 120°, le filtre avec la fibrine dans l'appareil exsiccateur représenté par la figure 18, p. 25, jusqu'à ce qu'il ne perde plus de poids.

§ 194.

2. — DOSAGE DE L'EAU, DES SUBSTANCES SOLIDES ET DES SELS INORGANIQUES.

On emploie pour ce dosage le sang défibriné que l'on obtient lors du dosage de la fibrine, d'après le § 193, *a*.

On pèse exactement et aussi rapidement que possible 3 ou 4 grammes de ce sang, dans une capsule de porcelaine préalablement desséchée et exactement pesée, et on évapore au bain-marie, jusqu'à ce que le résidu soit devenu solide. On introduit maintenant la capsule avec le résidu dans le bain d'air et on dessèche à 110°, jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de perte de poids.

Le poids de la capsule, retranché de celui de la capsule plus le résidu, donne le poids du résidu de la quantité du sang défibriné employé pour l'expérience. Par conséquent, pour trouver le résidu total du sang, il faut ajouter à ce résidu calculé pour 1000 parties de sang, moins la fibrine, le

poids de la fibrine déterminée d'après le § 193, *a* ou *b* et calculée pour 1000 parties de sang.

Si maintenant l'on retranche ce résidu total, calculé pour 1000 ou 100 parties de sang, on obtient comme différence le poids de l'eau dans 1000 ou 100 parties de sang.

Pour doser les sels inorganiques fixes, on carbonise le résidu dans une petite capsule de porcelaine pesée sur une petite flamme de gaz ou d'alcool, en chauffant d'abord avec précaution, afin d'empêcher le débordement de la masse, puis on élève la température au rouge sombre, on l'y maintient jusqu'à ce que tout le charbon soit brûlé, c'est-à-dire que la cendre soit devenue rouge brun pur. On laisse ensuite refroidir et l'on pèse. Après avoir retranché le poids de la capsule, on obtient celui des sels inorganiques correspondant à la quantité de sang prise pour l'expérience.

Cette méthode de détermination de la cendre du sang est, le plus souvent, tout à fait suffisante pour la pratique, mais elle n'est pas exacte, et en outre elle exige beaucoup de temps pour son exécution. Ce qui nuit le plus à son exactitude, c'est que les sels facilement fusibles enveloppent le charbon et rendent très difficile sa combustion complète. En outre, il se produit facilement des pertes par suite de la réduction des phosphates et des sulfates, ainsi que par la volatilisation des chlorures métalliques, surtout si l'on chauffe trop fortement.

On obtient des résultats plus exacts en évaporant le sang à sec au bain-marie dans une capsule de porcelaine, et procédant du reste exactement comme il a été dit à propos de l'urine (§ 152, page 309).

Exemple du calcul de la fibrine, du résidu solide, de l'eau et des sels inorganiques.

1. Dosage de la fibrine.

Vase avec la baguette et le sang.	69gr575	
Vase et baguette.	32.645	
	39.930	= sang.
La fibrine desséchée avec le verre de montre pesait.	4.130	
Verre de montre seul.	4.045	
	0.085	= fibrine.

$$\frac{0.085 \times 1000}{36.93} = 2.30$$ de fibrine dans 1000 parties de sang.

2. Détermination du résidu solide, de l'eau et des sels inorganiques.

Capsule de porcelaine avec sang défibriné.	16gr277	
Capsule.	13.289	
	2.988	= sang défibriné.
Capsule avec résidu desséché.	13.930	
Capsule.	13.289	
	0.641	= résidu.

$$\frac{0.641 \times (1000 - 2.3)}{2.988} = 214.03$$ de résidu dans 1000 parties de sang.

(Ou : $\frac{0.641 \times 1000}{2.988} = 214.52$ de résidu dans 1000 parties de sang *défibriné*.)

Mais il faut trouver le résidu total du sang, par conséquent ajouter à ce résidu la quantité de fibrine trouvée précédemment. Nous avons donc :

214.03 + 2.30 = 216.33 parties de résidu total dans 1000 parties de sang.

L'eau du sang complet s'élève par conséquent à :

1000 — 216.33 = 783.67 pour 1000 parties de sang complet.

La capsule avec la cendre du sang pesait.	13gr.321
Capsule seule..	13 .289
	0gr 032 de sels inorganiques pour 2.988 de sang défibriné.

Il y a par conséquent dans 1000 grammes de sang complet :

$$\frac{0.032\ (1000 - 2.3)}{2.988} = 10^{gr}.62 \text{ de sels inorganiques.}$$

(Ou : dans 1000 grammes de sang *défibriné* $\frac{0.032 \times 1000}{2.988} = 10^{gr}.71$ de sels inorganiques.)

§ 195.

3. DOSAGE DE L'HÉMOGLOBINE.

a. — Par dosage du fer contenu dans le sang.

Le principe de la méthode est le suivant : le teneur en fer de l'hémoglobine est exactement connue et le fer contenu dans le sang appartient exclusivement à l'hémoglobine. Si donc on détermine la quantité de fer contenue dans le sang, on peut en déduire par un simple calcul la richesse de ce liquide en hémoglobine.

L'hémoglobine cristallisée desséchée à 100° contient 0,42 p. 100 de fer, si l'on représente par m la proportion centésimale du fer métallique trouvé, la richesse centésimale du sang en hémoglobine est

$$\frac{100 \times m}{0.42}.$$

Le dosage comprend : *a.* l'incinération du sang, *b.* la préparation d'une solution contenant tout le fer, *c.* la réduction en protochlorure du fer contenu dans cette solution à l'état de perchlorure, et *d.* le dosage du fer par la méthode volumétrique à l'aide d'une solution titrée de caméléon.

On a besoin des objets suivants :

1. Une solution titrée de permanganate de potasse (ne contenant pas de manganate) préparée de telle sorte que 10 c. c. représentent 0gr,04 de fer métallique. La préparation est indiquée dans l'appendice.

2. Une burette de *Gay-Lussac* (fig. 24), ou une burette de *Geissler* avec robinet de verre, sur laquelle on puisse lire ou au moins évaluer 1/10 de c. c.

3. Une capsule de platine de 200 à 250 c. c. de capacité.

PRATIQUE DE L'ANALYSE.

a. Incinération du sang.

Dans une capsule de platine on évapore à sec au moins 100 grammes de sang, en plaçant la capsule sur la chaudière de cuivre qui sert ordinairement pour le bain-marie, mais qui dans ce cas joue le rôle de bain d'air ; on chauffe à l'aide d'une lampe à gaz ou à alcool. La dessiccation s'effectue assez rapidement et sans qu'il se produise de perte par projection. Lorsque le résidu est devenu complètement sec et cassant, on chauffe peu à peu la capsule avec beaucoup de précaution sur la flamme directe, jusqu'au rouge sombre, en faisant bien attention à ne pas élever trop rapidement et trop fortement la température, parce que la masse, qui se boursoufle au commencement de l'opération, déborderait facilement le vase, et l'on maintient cette température jusqu'à ce que la majeure partie du charbon soit brûlée et que le résidu commence à prendre une couleur brune. Pour 100 grammes de sang 2 ou 3 heures de chauffage sont suffisantes.

b. Préparation de la solution.

On laisse un peu refroidir, on verse sur le charbon 10 à 20 c. c. d'acide chlorhydrique étendu de son volume d'eau, on chauffe jusqu'à ébullition commençante, on ajoute 30 c. c. d'eau distillée, on retire du feu, on laisse reposer, et à l'aide d'une pipette on porte la solution qui surnage le charbon sur un petit filtre de papier de Suède, au moyen duquel on la filtre dans un ballon à long col. On dessèche au bain d'air le résidu charbonneux, on le chauffe de nouveau pendant environ un quart d'heure jusqu'au rouge sombre, afin de brûler encore une portion du charbon, on laisse refroidir, on verse 10 à 12 c. c. d'acide chlorhydrique étendu, on chauffe, on ajoute 30 c. c. d'eau, on porte la solution avec la pipette sur le petit filtre, on dessèche et on calcine le résidu charbonneux et l'on continue ainsi, jusqu'à ce que tout le charbon soit brûlé et que toute la cendre soit entrée en dissolution. Avec 100 grammes de sang quatre lixiviations sont ordinairement tout à fait suffisantes. Il ne reste plus qu'à brûler le filtre lui-même dans la capsule de platine avec les flocons de charbon qu'il renferme, ce qui exige quelques minutes seulement. On épuise ce résidu avec de l'acide chlorhydrique étendu, et l'on réunit la solution obtenue avec les autres.

On a maintenant dans le ballon une solution jaune pur, limpide, d'un volume de 180 à 200 c. c. environ, dans laquelle se trouve contenu tout le fer du sang à l'état de perchlorure.

Pour pouvoir doser ce fer par la méthode volumétrique à l'aide du permanganate de potasse, il faut d'abord le transformer en protochlorure. C'est ce que l'on fait de la manière suivante :

c. Réduction du perchlorure de fer en protochlorure.

Dans le ballon on introduit du zinc métallique en poudre fine, puis quelques centimètres cubes d'acide chlorhydrique étendu ; on adapte ensuite au col du ballon un bouchon de caoutchouc percé de deux trous, dont l'un

est mis en communication avec un appareil à acide carbonique à l'aide d'un tube de verre et d'un tube de caoutchouc, tandis que l'autre reçoit un tube de verre court ouvert aux deux bouts, qui sert pour le dégagement des gaz produits. Au moyen d'un support on place le ballon dans une position inclinée, et on le chauffe avec une lampe, pendant qu'on le fait traverser par un courant d'acide carbonique. La figure 119 représente l'appareil tout entier.

Le dégagemeut de l'hydrogène commence immédiatement, et la couleur de la solution devient plus pâle. Aussitôt que le liquide est complètement décoloré et que par conséquent tout le perchlorure de fer est passé à l'état de protochlorure, on laisse refroidir dans le courant d'acide carbonique, puis on

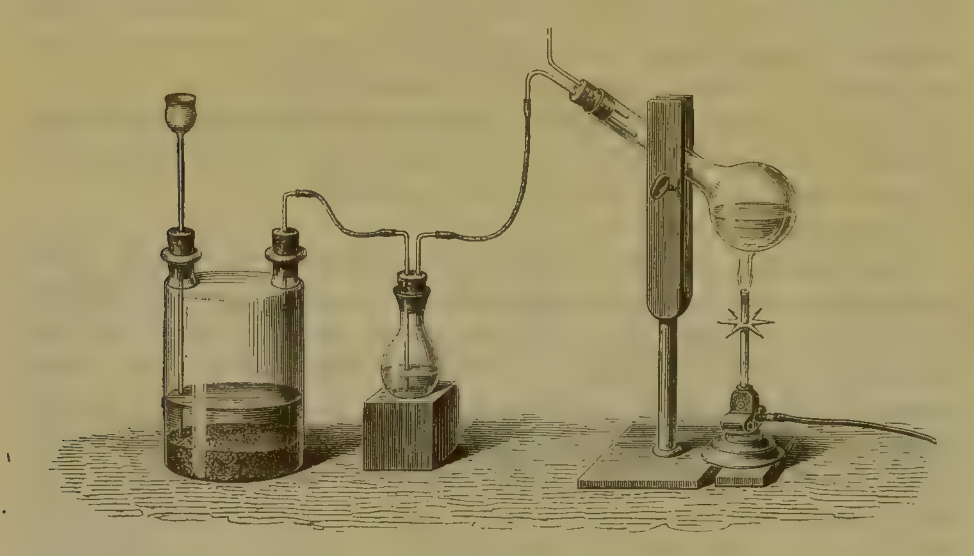


Fig. 119.

verse le contenu du ballon dans un flacon d'un demi-litre, en ayant soin de laisser dans le vase le zinc non dissous, on lave plusieurs fois avec de l'eau distillée, et l'on porte à un demi-litre le volume de la solution de protochlorure de fer.

d. Dosage volumétrique du fer.

Le dosage volumétrique du fer au moyen du permanganate de potasse dans une solution qui renferme ce corps à l'état de protoxyde ou de protochlorure est basé sur ce fait, que l'acide permanganique et le protoxyde de fer (ou le protochlorure), mis en contact dans une liqueur contenant un acide libre, se transforment en protoxyde de manganèse (ou en protochlorure) et en peroxyde de fer (ou en perchlorure), d'après l'équation suivante :

$$Mn^2O^7 + 10\,FeO = 2\,MnO + 5\,(Fe^2O^3)$$

ou :

$$Mn^2O^7 + 10\,FeCl + 7\,HCl = 2MnCl + 5\,(Fe^2Cl^3) + 7HO.$$

Par conséquent, si dans une solution de protoxyde ou de protochlorure de fer, on ajoute une solution de permanganate de potasse (de caméléon), la couleur de ce dernier liquide disparaît tant qu'il y a encore du protoxyde ou du protochlorure de fer, et une fois la réduction opérée, la liqueur prend une coloration rose pâle, facile à reconnaître avec un peu d'habitude, si l'on ajoute encore une ou deux gouttes de caméléon. Si maintenant l'on sait combien de fer correspond à un nombre donné de centimètres cubes de solution titrée de caméléon, on peut par un simple calcul déduire des centimètres cubes de solution employés, jusqu'à l'apparition de la coloration rougeâtre, la richesse de la solution en fer.

Si par exemple on avait ajouté, jusqu'à l'apparition de la couleur rougeâtre pâle, 6,5 c. c. de solution de caméléon à une solution de protoxyde ou de protochlorure de fer contenant 0gr,025 de fer métallique, il y aurait dans une dissolution de fer de richesse inconnue, 0gr,025 de fer métallique par chaque quantité de 6,5 c. c. de solution de caméléon. Si l'on avait par exemple employé 13,2 c. c. de solution de caméléon, cela indiquerait $\frac{0,025 \times 13,2}{6,5} = 0^{gr},0508$ de fer.

Le dosage lui-même s'effectue comme il suit dans le cas qui nous occupe : A l'aide d'une pipette, on prend d'abord environ 25 c. c. de la solution de protochlorure de fer préparée comme on l'a dit précédemment avec 100 grammes de sang et exactement amenée au volume de 500 c. c. (1/2 lit.), on fait couler le liquide dans un gobelet de verre et l'on ajoute la solution de caméléon. Si le liquide prend une couleur brune et devient trouble, il ne renferme pas assez d'acide libre et il faut encore ajouter au reste de la solution, avant le titrage, quelques gouttes d'acide chlorhydrique ; dans le cas contraire, la détermination peut être effectuée immédiatement. On verse alors dans un gobelet de verre 250 c. c. de la solution exactement mesurés, on place le vase sur une feuille de papier blanc, on remplit la burette jusqu'au zéro avec une solution titrée de caméléon, et on fait couler celle-ci goutte à goutte. Chaque goutte produit dans la solution de fer une coloration rouge passagère, qui disparaît immédiatement par l'agitation ; dès que la coloration commence à disparaître plus lentement, on fait goutter la solution avec beaucoup de précaution, jusqu'à ce que, après agitation, le liquide offre une couleur rose pâle bien évidente. L'expérience est alors terminée. A la longue la coloration rose finit par disparaître, non par suite de l'oxydation du protoxyde de fer, mais par suite de la décomposition de l'acide permanganique libre. On lit exactement les centimètres cubes de solution de caméléon employés, et l'on apprend ainsi combien il y a de fer dans 250 c. c. de la solution ; si l'on calcule combien cela fait pour la solution tout entière, c'est-à-dire pour 500 c. c., on a la quantité de fer pour les 100 gram. employés pour l'expérience.

Pour contrôler le résultat on emploie le reste de la solution de fer : 250 c. c., pour effectuer un deuxième et un troisième titrage, en prenant d'abord 100 c. c., puis 125 c. c.

En procédant avec beaucoup de soin, on obtient des résultats très-exacts, mais si l'on néglige les précautions nécessaires, il ne faut pas s'attendre à des résultats exacts, aussi est-il nécessaire, comme dans toutes les autres analyses volumétriques délicates, de commencer d'abord par s'exercer. Nous ferons remarquer tout spécialement, qu'avant de procéder au titrage, il est nécessaire de laisser refroidir *complétement* les solutions [1].

Si l'on multiplie par 100 la richesse centésimale trouvée et si l'on divise par 0,42, on obtient le poids de l'hémoglobine pour 100 parties de sang.

Exemple du calcul.

100 grammes de sang ont été desséchés, carbonisés et incinérés, la cendre a été dissoute dans de l'acide chlorhydrique étendu, cette solution a été réduite par le zinc et étendu à 500 c. c.

10 c. c. de la solution de caméléon = $0^{gr},04$ de fer métallique.

1. 350 c. c. de la solution de protochlorure de fer ont exigé jusqu'à l'apparition de la coloration rose pâle 7,75 c. c. de solution de caméléon.

$$10 : 0.04 = 7.75 : x$$
$$x = 0^{gr}.031 \text{ de fer.}$$
$$350 : 0.031 = 500 : x$$
$$x = 0^{gr}.0443 \text{ de fer.}$$

2. 125 c. c. de la solution de protochlorure de fer ont exigé jusqu'à l'apparition de la coloration rose pâle 2,7 c. c. de solution de caméléon.

$$10 : 0.04 = 2.75 : x$$
$$x = 0^{gr}.011 \text{ de fer.}$$
$$125 : 0.011 = 500 : x$$
$$x = 0^{gr}.0440 \text{ de fer.}$$

1er dosage.	$0^{gr}.0443$
2e dosage.	0 .0440
Moyenne.	$0^{gr}.04415$ de fer pour 100 parties de sang.

Ce qui par conséquent représente :

$$\frac{100 \times 0.04415}{0.42} = 10.51 \text{ p. 100 d'hémoglobine.}$$

b. — Dosage de l'hémoglobine par le spectroscope, d'après Preyer.

Cette méthode repose sur le principe suivant : les solutions concentrées d'hémoglobine, en couches d'une certaine épaisseur, même avec un éclairage intense, interceptent tous les rayons lumineux, les rouges exceptés, tandis que des solutions moins concentrées, en couches de même épaisseur, laissent passer, outre le rouge et l'orangé, une partie du vert. Si donc on

[1] Dans le dosage volumétrique du protochlorure de fer par la solution de caméléon, il se produit, lorsque les solutions sont concentrées, une réaction secondaire par suite de laquelle il se dégage du chlore qui rend les résultats inexacts. Je me suis assuré qu'avec des solutions aussi étendues que celles que l'on obtient en procédant comme précédemment, cet inconvénient n'est pas à craindre, et que par conséquent on peut se dispenser de suivre la méthode plus compliquée proposée par *Fresenius* (*Analyse quantitative*) et par *Fleischer* (*Kurzgefasstes Lehrbuch der Maassanalyse*, p. 59), pour éviter cette erreur.

étend avec de l'eau une quantité de sang mesurée et placée devant la fente du spectroscope, jusqu'à ce que le *vert* apparaisse dans le spectre, et si, en outre, on a déterminé une fois pour toutes la richesse centésimale d'une solution d'hémoglobine, qui laisse passer le *vert* exactement dans les mêmes conditions, on peut trouver la richesse centésimale du sang en hémoglobine.

Si k est la richesse centésimale constante d'une solution d'hémoglobine laissant passer le vert dans les mêmes conditions,

v le volume d'eau en centimètres cubes ajouté au sang jusqu'à l'apparition du vert,

b le volume du sang mesuré en centimètres cubes

et x la richesse centésimale du sang en hémoglobine, on a :

$$x = \frac{k(v+b)}{b},$$

ou si la quantité de sang employée $b = 0,5$ c.c. :

$$x = k(1 + 2v).$$

On a besoin des appareils et du liquide suivants :

1. Un spectroscope.
2. Une burette exactement calibrée et graduée en dixièmes de centimètres cubes (fig. 120).
3. Une pipette graduée de la même manière.
4. Une lampe à pétrole donnant une flamme claire et homogène (source lumineuse d'intensité constante).
5. Une solution d'hémoglobine préparée avec de l'hémoglobine humide recristallisée; avec le même spectroscope, la même source lumineuse et la même couche liquide d'une épaisseur invariable de 1 centimètre, la distance entre le liquide et le spectroscope et la fente de ce dernier étant toujours les mêmes, la solution doit laisser passer le *vert* (entre les raies E et F de *Frauenhofer* dans le voisinage de *b*), et de telle sorte que la moindre augmentation de la concentration du liquide éteigne ce vert, et que la moindre diminution de celle-ci rende la bande verte plus intense et plus large.

Pour la préparation de l'hémoglobine cristallisée, il est convenable de se servir de sang de chien défibriné.

On procède comme il suit :

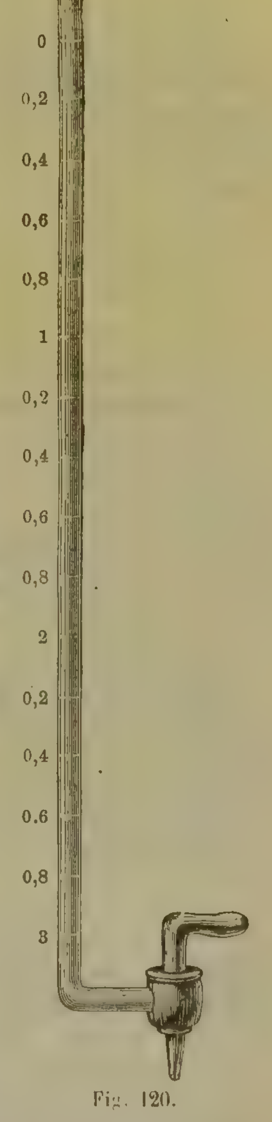


Fig. 120.

Pratique de l'analyse.

Après avoir convenablement disposé le spectroscope, on place devant la fente de l'instrument, à une distance aussi faible que possible, mais en tout cas exactement mesurée, l'hématinomètre représenté par la figure 30 et décrit page 38 (ses parois de verre, planes et parallèles, offrant entre elles un écartement exactement égal à 1 centimètre), et derrière, à une distance exacte-

ment mesurée, on pose la lampe à pétrole munie d'une cheminée noircie avec ajutage latéral. Lorsque la lampe est allumée, on introduit dans l'hématinomètre environ 1 c. c. de la solution concentrée d'hémoglobine, on assombrit le local aussi complétement que possible, si l'on n'opère pas le soir, et à travers le spectroscope on regarde la flamme, dont la lumière, si la solution d'hémoglobine est suffisamment concentrée, doit être complétement éteinte: puis, en agitant continuellement avec une baguette de verre ou de baleine, on ajoute de l'eau à la solution d'hémoglobine avec beaucoup de précaution et goutte à goutte (en se servant d'une pipette graduée en centièmes de centimètres cubes), jusqu'à ce que, indépendamment du rouge qui devient visible très-promptement après la dilution, on commence à apercevoir le vert. Cela fait, on verse la solution dans une capsule de porcelaine exactement pesée, on pèse, on évapore dans le vide en présence d'acide sulfurique, on dessèche le résidu à 100°, jusqu'à poids constant, et l'on pèse de nouveau. On connaît ainsi la richesse en hémoglobine de la solution étendue, et on la calcule pour 100 parties de cette dissolution. Dans toutes les déterminations on se sert du chiffre obtenu comme facteur constant (k).

Si maintenant il s'agit de déterminer la teneur d'un sang en hémoglobine, on dispose le spectroscope avec tous ses accessoires exactement comme on l'a dit précédemment, en faisant surtout attention à ce que les distances de l'hématinomètre et de la flamme soient exactement les mêmes, et à l'aide d'une pipette graduée en centièmes de centimètres cubes, on introduit dans l'hématinomètre une petite quantité (environ 0,5 à 0,8 c. c.) très-exactement mesurée du sang frais défibriné, mais non filtré, et bien agité avec de l'air atmosphérique; au moyen de la pipette divisée en dixièmes de centimètres cubes (fig. 120), on fait tomber goutte à goutte, en agitant avec une baguette de verre ou de baleine, de l'eau distillée, jusqu'à ce qu'on obtienne la réaction finale, c'est-à-dire l'apparition du vert dans le spectre. On lit ensuite le volume d'eau employé, et, comme on l'a dit plus haut, on trouve avec le facteur constant k, déterminé une fois pour toutes, et le volume mesuré du sang introduit dans l'hématinomètre, la richesse centésimale en hémoglobine.

Il faut naturellement dans ce cas, comme lors du titrage de la solution d'hémoglobine, avoir soin d'éloigner toute lumière étrangère.

Exemple du calcul.

Richesse centésimale de la solution d'hémoglobine (facteur constant k) = 0,8 p 100.

Quantité de sang employé = 0.551 c. c.
Volume d'eau ajouté = 8.54 c. c.

$$\frac{0.8\,(8.54 + 0.551)}{0.551} = 13.19 \text{ p. 100 d'hémoglobine.}$$

c. — Dosage de l'hémoglobine par les propriétés optiques, d'après Hoppe-Seyler.

[On commence par préparer avec du sang de chien de l'hémoglobine cristallisée, que l'on purifie par recristallisation, puis on la dissout dans de l'eau à 0° et l'on filtre. Afin de connaître le poids P de l'hémoglobine contenue par centimètre cube dans cette solution normale concentrée, on en évapore au bain-marie 20 c. c. exactement mesurés, on dessèche au bain-d'air à 110° et l'on pèse après refroidissement en présence d'acide sulfurique; on étend 10 c. c. du reste de la solution avec 60 c. c. d'eau, on agite bien le mélange et l'on obtient ainsi une solution normale étendue.

On a besoin, indépendamment de cette solution d'hémoglobine, de deux hématinomètres à parois planes et parallèles distantes l'une de l'autre de 1 centimètre.

Dans l'un de ces vases on verse la solution normale étendue et dans l'autre 10 c. c. d'une solution préparée avec 20 grammes du sang défibriné étendus avec de l'eau à 400 c. c. On place les deux appareils l'un à coté de l'autre sur une feuille de papier blanc et l'on observe la lumière réfléchie sur le papier. La solution de sang étant beaucoup plus foncée, que la solution normale étendue, on y ajoute de l'eau distillée, à l'aide d'une burette et en agitant avec une baleine, jusqu'à ce que les deux teintes soient identiques, et on lit combien on a ajouté de centimètres cubes d'eau pour obtenir ce résultat. Pour contrôler cette détermination, on répète l'expérience en employant une solution normale plus étendue.

Supposons qu'il ait fallu ajouter 38 c. c. d'eau à 10 c. c. du mélange d'eau et de sang (20 grammes de sang étendus avec de l'eau à 400 c. c.) pour obtenir une teinte semblable à celle de la solution normale. Pour arriver à un résultat semblable, on aurait dû étendre à 1920 c. c. les 400 c. c. de la solution de sang, car

$$10 : 10 + 38 \text{ (ou 48)} = 400 : x = 1920.$$

Si maintenant nous admettons que le poids P de l'hémoglobine contenue dans 1 c. c. de la solution normale soit égal à 0gr,00145, les 1920 c. c. de solution de sang offrant la même teinte contiendront 2gr,784 d'hémoglobine, car

$$1 : 0.00145 = 1920 : x = 2.784,$$

et comme cette solution a été préparée avec 20 grammes de sang, le sang défibriné renfermera par suite $2{,}784 \times 5 = 13{,}920$ p. 100 d'hémoglobine.

Ce procédé est simple et commode en apparence; mais la solution normale d'hémoglobine ne peut pas se conserver plus de 8 jours sans altération, et la préparation de cette substance pure est longue et ne réussit qu'en hiver. Pour éviter ces inconvénients, *Hoppe-Seyler* transforme l'hémoglobine du sang en hématine et compare le produit de la transformation avec une solution normale d'hématine, dont la préparation et la conservation sont beaucoup plus faciles.

Pour obtenir la solution normale d'hématine, on pèse entre deux verres de montre environ 50 milligrammes d'hématine ou de cristaux d'hémine, après dessiccation au bain-d'air à 120° et refroidissement en présence d'acide sulfurique, et on les dissout dans de l'eau additionnée d'un peu d'ammoniaque, de manière que 100 c. c. de cette dissolution contiennent 10 milligrammes d'hématine ou 10 milligrammes 1/2 de cristaux d'hémine.

Pour effectuer le dosage, on pèse exactement 5 à 20 grammes de sang défibriné, on ajoute 1/10 de volume au moins d'acide acétique concentré, on chauffe au bain-marie pendant quelques minutes dans un ballon ou un gobelet couvert, on laisse refroidir, on sursature par une lessive de soude étendue ou par l'ammoniaque et l'on étend de manière que le liquide ait un volume 8 ou 10 fois plus grand que le volume

primitif du sang. On remplit l'un des hématinomètres avec un volume de solution normale d'hématine, exactement mesuré, puis on verse dans l'autre 5 c. c. de la solution de sang et l'on procède ensuite comme on l'a dit pour la détermination directe de l'hémoglobine. Lorsqu'on a obtenu l'égalité des teintes, il ne reste plus qu'à calculer, comme précédemment, la richesse du sang en hématine et à chercher à combien d'hémoglobine elle correspond ; comme 1 partie en poids d'hématine correspond à 21,31 parties en poids d'hémoglobine, il faut pour trouver la richesse en hémoglobine multiplier par 21,31 la quantité d'hématine obtenue.

Le dosage de l'hémoglobine par le spectroscope donne des résultats beaucoup plus certains que le procédé de *Hoppe-Seyler*, bien qu'il ne soit pas applicable, pas plus que ce dernier, lorsqu'il s'agit de déterminations absolument exactes; il est surtout avantageux lorsqu'on veut comparer le sang de différentes personnes ou se rendre compte des modifications que ce liquide éprouve dans les maladies.]

d. — Dosage de l'hémoglobine, d'après Quinquaud.

[La méthode proposée récemment par *Quinquaud* pour le dosage de l'hémoglobine repose sur ce principe, admis par l'auteur, que le sang absorbe toujours une quantité d'oxygène proportionnelle à la dose d'hémoglobine qu'il renferme. D'après cela, il suffit pour doser l'hémoglobine du sang : 1° de connaître, une fois pour toutes, le poids d'hémoglobine qui correspond à un volume déterminé d'oxygène, lorsque le sang a été agité avec de l'air; 2° de doser exactement la quantité d'oxygène que renferme le sang en question après avoir été saturé. On procède comme il suit :

On agite le sang à l'air pendant 4 ou 5 minutes, et on procède ensuite au dosage de l'oxygène au moyen de l'hydrosulfite de soude titré, en employant 2 c. c. de sang étendus de 10 c. c. d'eau bouillie et versant le tout dans l'appareil dont il sera question à propos de l'analyse des gaz du sang. (Voy. Dosage de l'oxygène par la méthode de *Schützenberger* et *Rissler*, § 210.2.)

En opérant ainsi, *Quinquaud* a trouvé pour 1000 c. c. de sang :

	HOMME.	BŒUF.	CANARD.
Oxygène absorbé.	260 c. c.	240 c. c.	170 c. c.

Ces nombres sont sensiblement dans les mêmes rapports que ceux indiqués par *Pelouze* pour le fer contenu dans 1000 c. c. de ces trois sortes de sang : 0gr,55 0gr,48, 0gr,34 ; et comme, d'après *Hoppe-Seyler*, 0gr,45 de fer correspondent à 100 grammes d'hémoglobine, on peut calculer le poids d'hémoglobine correspondant aux quantités de fer et par suite aux volumes d'oxygène que nous venons d'indiquer ; on trouve alors pour 1000 c. c. de sang :

	HOMME.	BŒUF.	CANARD.
Hémoglobine.	125 gr.	120 gr.	82 gr.

1000 c. c. de sang humain avec 125 grammes d'hémoglobine absorbant 260 c. c. d'oxygène, il est facile, à l'aide d'un simple calcul, de déterminer la quantité d'hémoglobine qui correspond au volume d'oxygène trouvé dans le sang analysé[1].

[[1] D'après les expériences effectuées par *Quinquaud*, le chiffre de l'hémoglobine est représenté par 125 à 130 par 1000 grammes de sang chez un individu robuste et sain. Dans

Le dosage de l'hémoglobine d'après *Quinquaud* est simple et d'une exécution rapide, et il peut être effectué avec un volume de sang très-petit; mais il n'est pas suffisamment établi que le sang absorbe toujours un volume d'oxygène proportionnel à la quantité d'hémoglobine qu'il renferme. L'auteur fait lui-même remarquer que le pouvoir absorbant du sang n'est pas le même chez les différents animaux, et *Ritter* a constaté que dans certains états pathologiques l'hémoglobine peut perdre une partie de sa faculté absorbante pour l'oxygène, sans diminuer de quantité.]

§ 196.

4. — DOSAGE DE LA GRAISSE ET DES AUTRES ÉLÉMENTS DU SANG SOLUBLES DANS L'ÉTHER.

On évapore au bain-marie, dans une capsule de porcelaine, 6 à 10 grammes de sang défibriné et l'on dessèche le résidu au bain d'air à 120°, jusqu'à ce qu'il ne diminue plus de poids. Le résidu très-friable, s'il est parfaitement sec, est finement pulvérisé dans un mortier d'agate et la poudre obtenue est pesée dans un ballon bien sec préalablement taré.

En retranchant le poids de ce dernier, on a le poids de la poudre de sang. On épuise celle-ci avec de l'éther anhydre et on laisse digérer pendant environ une demi-heure en agitant avec soin. On laisse déposer, on décante l'éther dans un petit gobelet de verre pesé, on verse encore de l'éther sur la poudre de sang, et on continue ainsi jusqu'à ce que l'éther ne dissolve plus rien, c'est-à-dire jusqu'à ce quelques gouttes de ce liquide, évaporées sur un verre de montre, ne laissent plus de résidu. Les extraits éthérés sont évaporés à une douce chaleur dans le gobelet de verre, que l'on chauffe sur une plaque de fer ou d'argile, et le résidu est inscrit dans le résultat de l'analyse sous le nom de matières grasses, etc. Pour contrôler, on peut aussi porter le résidu non dissous par l'éther sur un filtre desséché à 120° et pesé, et le dessécher au bain d'air à 120° avec le filtre, jusqu'à poids constant. Le poids obtenu pour la poudre de sang épuisée par l'éther, retranché du poids de la poudre primitivement employée, donne également la proportion de la graisse.

Exemple du calcul.

La poudre de sang desséchée, avec le ballon pesait.	16gr.422
Ballon.	12 .423
Poudre de sang.	3gr.999
Le gobelet de verre avec le résidu resté après évaporation de l'éther pesait.	26gr.510
Gobelet de verre.	26 .505
Graisse, etc.	0gr.005

la granulie aiguë, ce chiffre descend à 90. Le cancer, la chlorose, quelquefois la phthisie au troisième degré sont les maladies qui diminuent le plus la quantité de l'hémoglobine.

Suivant le même auteur, la diminution de l'hémoglobine contenue dans le même volume de sang suit en général les degrés de l'échelle animale. Le sang des animaux jeunes en renferme moins que celui des adultes. Dans la vieillesse on remarque un amoindrissement dans la proportion de cette substance, enfin *Quinquaud* a aussi remarqué que le sang des femelles est en général moins riche en hémoglobine que celui des mâles.]

Pour pouvoir calculer la graisse contenue dans tout le sang défibriné, on doit connaître le poids des matières solides. Dans le cas qui nous occupe, ce poids s'élève à 214,52 pour 1000 parties de sang défibriné (voy. p. 372), on a alors la proportion :

$$3.999 : 0.005 = 214.52 : x$$

$x = 0.268$ de graisse pour 1000 parties de sang défibriné.

§ 197.

SÉPARATION DES SELS INORGANIQUES DU SANG.

Lorsque dans certains questions de physiologie ou de pathologie il est nécessaire de séparer les sels inorganiques du sang, on procède comme il suit :

On évapore à sec une quantité pesée de sang défibriné, au moins 20 ou 30 grammes et on pulvérise le résidu ; on introduit ce dernier dans un creuset de porcelaine ou de platine pesé, et on le brûle à une chaleur modérée. Il ne faut pas essayer de brûler complétement le charbon en chauffant vivement, parce que certains éléments de la cendre (les combinaisons chlorées) pourraient se volatiliser en partie ou même complétement ; on pulvérise le charbon et on le maintient encore quelque temps au rouge faible, puis on pèse. En retranchant le poids du creuset du poids total, on a la *quantité des éléments de la cendre, plus celle du charbon non encore brûlé.*

a. — Dosage des sels insolubles dans l'eau. (Phosphates et oxyde de fer.)

On traite le charbon obtenu par l'eau bouillante et on laisse reposer ; à l'aide d'une pipette, on porte la solution aqueuse sur un petit filtre de papier suédois (en procédant comme on l'a dit § 195, page 374), et on fait couler le liquide filtré dans un gobelet de verre. Sur le charbon resté dans le creuset on verse encore de l'eau bouillante, on laisse reposer, etc., et on continue ainsi jusqu'à ce qu'une goutte du liquide filtré, évaporée sur une lame de platine, ne laisse plus de résidu. On chauffe au rouge le charbon resté dans le creuset avec le petit filtre et les particules charbonneuses qui s'y trouvent, et on maintient cette température jusqu'à ce que le charbon soit totalement brûlé. Le poids du résidu calciné *est égal au poids des sels insolubles.*

b. — Dosage des sels solubles.

La solution aqueuse, séparée par filtration du charbon et des sels insolubles, contient tous les sels solubles dans l'eau. On l'évapore à sec au bain-marie dans une capsule de platine pesée, on chauffe le résidu au rouge sombre et l'on pèse. En retranchant le poids de la capsule, on obtient celui des *sels solubles.*

c. — *Dosage du chlore.*

On reprend par l'eau le résidu des sels solubles, on acidifie par l'acide azotique et l'on précipite par l'azotate d'argent. On agite bien la solution avec une baguette de verre, on l'expose, après l'avoir entourée d'un papier noir, dans un endroit modérément chaud, où on la laisse jusqu'à ce que le précipité de *chlorure d'argent* se soit complétement déposé et que la solution surnageante soit devenue limpide. On essaye alors si l'azotate d'argent donne encore un précipité ; s'il s'en forme un, on procède comme il vient d'être dit; dans le cas contraire on porte le précipité sur un petit filtre exempt de cendre, ou, si on n'a pas un pareil filtre, sur un filtre dont la richesse en cendre a été déterminée[1], on lave avec de l'eau contenant de l'acide azotique, puis avec de l'eau bouillante pure, on dessèche bien à 100° le précipité avec le filtre, lorsque l'eau de lavage n'a plus de réaction acide, on fait tomber, aussi complétement que possible, le précipité dans un creuset de platine pesé, en ayant soin de ne pas en perdre, on place le couvercle sur le creuset et l'on chauffe le précipité sur une petite flamme, jusqu'à ce qu'il commence à fondre. On laisse refroidir, on met le creuset de côté, on pose le couvercle renversé sur la lampe et on y brûle le filtre coupé en petits morceaux. Quand tout le charbon est brûlé, on réunit la cendre du filtre au chlorure d'argent fondu, on remet le couvercle sur le creuset, on chauffe encore très-doucement pendant une minute, on laisse refroidir en présence d'acide sulfurique et l'on pèse. En retranchant le poids du creuset et celui de la cendre du filtre, on obtient le poids du chlorure d'argent, à l'aide duquel on peut facilement calculer le chlore. 143,5 parties en poids de chlorure d'argent correspondent à 35,5 parties en poids de chlore.

Exemple du calcul.

25gr,5 de sang défibriné ont été desséchés et carbonisés avec les précautions indiquées.

Après épuisement par l'eau et combustion du charbon, les *sels insolubles* pesaient 0gr,022.

La solution aqueuse, évaporée dans une capsule de platine et chauffée au rouge faible, a donné, après soustraction du poids de la capsule de platine, 0gr,175 de résidu = les sels solubles.

Ce résidu, repris par l'eau, acidifié par l'acide azotique et précipité par l'azotate d'argent, a donné les nombres suivants :

Creuset de porcelaine avec chlorure d'argent et cendre du filtre	24gr.476
Creuset.	24 .231
	0 .245
Cendre du filtre..	0 .002
	0.243 = chlorure d'argent.

[1] Pour déterminer la teneur en cendre on coupe sur un modèle environ cinq filtres exactement de même grandeur; on en brûle quatre dans le creuset de platine, on pèse la cendre, et on divise par 4 le poids de celle-ci. Le quotient est égal à la teneur en cendre *d'un filtre.*

143gr,5 de chlorure d'argent correspondent à 35,5 Cl, par conséquent :

$$0^{gr}.243 \text{ de chlorure d'argent} = \frac{35.5 \times 0.243}{143.5} = 0^{gr}.060 \text{ de chlore.}$$

Si l'on veut calculer ces résultats sur 1000 parties de sang défibriné, on a les proportions suivantes :

$25.5 : 0.022 = 1000 : x$
$x = 0^{gr}.863$ de sels insolubles dans 1000 grammes de sang.
$25.5 : 0.173 = 1000 : x$
$x = 6^{gr}.784$ de sels solubles dans 1000 grammes de sang.
$7^{gr}.647$ de sels dans 1000 grammes de sang.
$25.5 : 0.060 = 1000 : x$
$x = 2^{gr}.353$ de chlore dans 1000 grammes de sang.

On trouve dans le § 201 les indications nécessaires pour effectuer une séparation plus complète des sels inorganiques du sang.

B. — Analyse du sérum sanguin.

§ 198.

1. — DOSAGE DES MATIÈRES SOLIDES, DE L'EAU ET DES SELS INORGANIQUES.

On emploie pour ce dosage 3 à 5 grammes de sérum et l'on procède du reste exactement comme on l'a dit, § 194, à l'occasion de la détermination des mêmes éléments dans le sang complet.

§ 199.

2. — DOSAGE DE L'ALBUMINE.

a. — Par coagulation, avec dosage simultané des matières extractives et des sels solubles.

On pèse dans un verre exactement taré 4 à 5 grammes de sérum sanguin, on retranche le poids du verre + le sérum et l'on procède comme il suit.

Dans une capsule de porcelaine de 50 à 60 grammes de capacité, on porte à l'ébullition, à l'aide d'une lampe, 15 à 20 grammes d'eau distillée ; on verse dans cette eau (pendant qu'elle est encore en ébullition) le sérum, en ayant soin de ne pas en perdre, on lave le verre plusieurs fois avec un peu d'eau et l'on ajoute l'eau de lavage dans la capsule. On laisse le mélange revenir en pleine ébullition, et à l'aide d'une baguette de verre plongée dans l'*acide acétique* on y projette avec précaution quelques gouttes de cet acide, jusqu'à ce que l'albumine se soit coagulée complètement et en gros flocons, et que l'eau se sépare claire et limpide de l'albumine coagulée. Si l'on a ajouté trop d'acide acétique, l'eau reste trouble ; on peut en général remédier à cet inconvénient en faisant de nouveau bouillir le liquide, après addition d'un peu de carbonate d'ammoniaque ; de même en présence d'une

quantité insuffisante d'acide acétique l'albumine ne se sépare pas bien.

Lorsque la coagulation a bien réussi, on sépare le coagulum du liquide par filtration, on lave complétement avec de l'eau, et le lavage terminé on met de côté le liquide filtré recueilli avec soin dans une éprouvette avec l'eau de lavage ; on se sert de ce liquide pour la détermination des matières extractives et des sels solubles.

L'albumine coagulée est enlevée du filtre lorsqu'elle est *encore humide*, ce qui réussit facilement et complétement avec une spatule de platine (ou même avec une spatule de verre ou une lame de couteau), si on ne la laisse pas trop sécher ; elle est ensuite déposée sur un verre de montre exactement pesé, puis desséchée au bain d'air à 110°, jusqu'à ce qu'elle ne diminue plus de poids, et enfin pesée. En retranchant du poids du verre de montre + l'albumine desséchée, celui du verre de montre, on obtient le poids de l'albumine pour la quantité de sérum employée.

Le liquide séparé par filtration de l'albumine coagulée est maintenant évaporé dans une capsule de porcelaine ; le résidu est introduit avec précaution dans une petite capsule de porcelaine exactement pesée, puis desséché au bain d'air à 110°, jusqu'à poids constant, et enfin pesé. Après soustraction du poids de la capsule, on obtient celui des *matières extractives et des sels*. On place maintenant la capsule avec le résidu sur une lampe à gaz ou de *Berzélius* et on calcine jusqu'à ce que le charbon soit complétement brûlé, on laisse refroidir et on pèse de nouveau. La perte de poids éprouvée par le résidu + la capsule, correspond aux matières extractives, le poids du résidu calciné à celui des sels inorganiques solubles. En retranchant les sels solubles de la quantité totale des sels inorganiques du sérum, déterminés d'après 1, on peut trouver la proportion des sels insolubles.

Lorsque des traces d'albumine sont restées non coagulées, le liquide filtré se recouvre d'une mince pellicule pendant l'évaporation. Dans ce cas il faut évaporer complétement à sec, dissoudre le résidu dans l'eau, puis réunir les parties insolubles à l'albumine et dessécher le tout.

Au lieu d'enlever l'albumine du filtre avant la dessiccation, on peut aussi la dessécher sur le filtre à 120°, mais il faut alors que le filtre ait été préalablement desséché à 120°, jusqu'à poids constant, et pesé.

b. — Dosage de l'albumine par précipitation avec l'alcool, d'après Hoppe-Seyler.

On pèse ou on mesure exactement 20 à 50 grammes ou autant de centimètres cubes de sérum sanguin, que l'on mélange, dans un gobelet de verre suffisamment grand, avec 3 ou 4 volumes d'alcool d'un poids spécifique de 0,85, et on laisse reposer pendant quelques heures dans un lieu froid ; le précipité est rassemblé sur un filtre exempt de cendre et pesé, et lavé avec soin, d'abord avec de l'esprit de vin, puis avec de l'alcool absolu, ensuite avec de l'alcool et de l'éther, avec de l'eau chaude et enfin avec un peu d'eau froide ; on le dessèche ensuite avec le filtre au bain d'air à 120°,

jusqu'à qu'il ne diminue plus de poids. On pèse, après refroidissement en présence d'acide sulfurique, et en retranchant le poids du filtre on obtient le poids de l'albumine plus celui des sels insolubles. Le filtre et le précipité sont ensuite chauffés au rouge dans un creuset de platine ou de porcelaine ouvert et pesé, jusqu'à combustion complète du charbon, et le résidu est pesé après refroidissement en présence d'acide sulfurique. En retranchant le poids du creuset on obtient celui des sels insolubles, et si l'on soustrait ce poids du poids de l'albumine + les sels insolubles, on a celui de l'albumine. Dans ce procédé une très-petite quantité d'albumine passe dans l'extrait alcoolique, mais quand il s'agit de déterminations très-exactes, on peut retirer cette albumine en recueillant à part les extraits alcooliques, éthéro-alcooliques et aqueux, et procédant de la manière suivante.

On évapore l'extrait alcoolique au bain-marie, on arrose le résidu avec l'extrait éthéro-alcoolique, on filtre la solution sur un petit filtre pesé, exempt de cendre, on rassemble sur ce dernier la portion non dissoute, on la lave d'abord avec de l'alcool absolu, puis avec de l'éther, on arrose avec l'extrait aqueux, on laisse celui-ci s'égoutter complétement et enfin on lave avec de l'eau distillée. Les matières albuminoïdes restées sur le filtre, sont desséchées avec ce dernier à 120°, puis pesées et incinérées ; la cendre est pesée, et l'albumine et la cendre sont ajoutées à la masse principale.

c. — *Dosage de l'albumine par le polarimètre.*

On remplit d'abord un tube d'observation de 2 décimètres de long avec le sérum sanguin filtré, et on fait l'analyse dans l'appareil de *Ventzke-Soleil*, exactement comme on l'a dit § 159, B. Si le liquide est trop foncé, on se sert d'un tube de 1 décimètre ou de 1/2 décimètre de longueur seulement. Procédant comme pour le dosage de l'albumine dans l'urine (§ 159), on détermine la déviation en poussant le compensateur jusqu'à ce que les couleurs des deux moitiés du champ visuel soient semblables. On lit alors la déviation sur l'échelle. Avec un tube long de 1 décimètre, les degrés indiquent immédiatement la richesse centésimale du sérum en albumine. Si l'on s'est servi d'un tube de 2 décimètres, il faut, pour trouver la richesse centésimale, diviser le nombre des degrés par 2, mais les multiplier par 2, dans le cas où l'on a employé un tube de 1/2 décimètre.

Le dosage de l'albumine par le polarimètre ne peut être exécuté directement que s'il n'y a pas, outre l'albumine, d'autres substances actives au point de vue optique. Si le sérum (ou tout autre liquide séreux à analyser) renferme du *sucre*, comme cela a lieu dans le diabète, on procède comme il suit :

On mélange à froid 50 c. c. du liquide avec 200 c. c. d'alcool, on laisse reposer quelque temps et l'on filtre, on concentre à une douce température, à un petit volume, on filtre encore, si c'est nécessaire, on ramène le volume du liquide à 50 c. c. et l'on examine celui-ci dans l'appareil de *Ventzke-Soleil*. Si maintenant, avec un tube de 2 décimètres, il se produit une rota-

tion droite de 0,5 degrés et si la déviation *gauche* observée avec la solution d'albumine était de 10,7 degrés, cela indique que 0,5 degrés ont été neutralisés par l'albumine ; la rotation pour l'albumine *sans* sucre se serait par conséquent élevée à $10,7 + 0,5 = 11,0$ degrés, et la véritable richesse du liquide en albumine serait 5,5 p. 100, avec 0,15 p. 100 de sucre (*Hoppe-Seyler*).

§ 200.

3. — *Dosage de la graisse.*

On emploie pour ce dosage 5 à 10 grammes de sérum sanguin, on évapore au bain-marie, on dessèche le résidu à 120° et on procède pour le reste exactement comme il est dit § 196.

§ 201.

4. — *Dosage des éléments de la cendre du sérum, d'après C. Schmidt.*

On carbonise à une chaleur modérée 20 ou 60 grammes de sang exactement pesés, on épuise le charbon avec de l'eau contenant de l'acide azotique, puis on brûle complétement, on dissout la cendre (phosphates terreux) dans quelques gouttes d'acide azotique étendu et on ajoute la solution à l'autre liquide.

a. — Dosage du chlore.

On chauffe la solution dans un gobelet de verre, on précipite par l'azotate d'argent et l'on procède, pour le reste, comme il est dit § 197, *c*. Le liquide séparé par filtration du précipité de chlorure d'argent est réuni avec l'eau de lavage et le tout employé pour la détermination des autres éléments de la cendre.

b. — Dosage des phosphates terreux.

Du liquide précédent on précipite l'argent en excès par l'acide chlorhydrique, on évapore pour expulser l'acide chlorhydrique, on étend avec de l'eau et l'on ajoute un excès d'ammoniaque caustique.

Le précipité, phosphate de chaux tribasique et phosphate ammoniaco-magnésien, est rassemblé sur un filtre dont la teneur en cendre est connue, puis lavé à l'eau ammoniacale, desséché et calciné. En retranchant le poids de la cendre du filtre, on obtient celui des phosphates terreux contenus dans la quantité de sérum employé ; la chaux se trouve dans le précipité calciné sous forme de phosphate tribasique : $3CaO,PhO^5$, la magnésie sous forme de pyrophosphate : $2MgO,PhO^5$. Si la quantité du précipité produit par l'ammoniaque est suffisante pour permettre une séparation, on dissout le précipité dans aussi peu d'acide acétique que possible, après l'avoir lavé,

et l'on précipite la chaux par l'oxalate neutre de potasse. On laisse le précipité se déposer, et on neutralise le liquide clair qui surnage avec du carbonate de potasse, afin de précipiter l'oxalate de chaux dissous dans l'acide oxalique devenu libre et qui ne doit être séparé par filtration que lorsqu'il s'est complétement déposé. On lave le précipité à l'eau bouillante, on le dessèche sur le filtre, puis on l'introduit dans un creuset de platine, et sur le couvercle du creuset on brûle le filtre, après l'avoir débarrassé aussi complétement que possible du précipité. Le précipité contenu dans le creuset est chauffé d'abord tout doucement, et ensuite un peu plus fortement, jusqu'à ce que le fond du vase soit porté au rouge faible. On maintient cette température pendant 10 à 15 minutes, on laisse refroidir, on réunit la cendre du filtre avec le précipité et l'on pèse. Avec le poids du carbonate de chaux ainsi obtenu, on calcule le phosphate tribasique de chaux. Si l'on a chauffé trop fort, une partie du carbonate de chaux peut avoir été transformée en chaux caustique. Dans ce cas le précipité brunit le papier de curcuma humide ; il faut alors humecter le précipité avec un peu d'eau, y déposer un petit fragment de carbonate d'ammoniaque, évaporer à sec, calciner doucement et peser de nouveau.

Du liquide, séparé par filtration du précipité et qui contient tout l'acide phosphorique et la magnésie, on précipite celle-ci par l'ammoniaque à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien, on lave le précipité à l'eau ammoniacale, on calcine et on pèse. Après la calcination le phosphate ammoniaco-magnésien se trouve converti en pyrophosphate de magnésie, et il est indiqué sous ce nom dans le résultat de l'analyse.

c. — Dosage de l'acide sulfurique.

Le liquide, séparé par filtration des phosphates terreux précipités par l'ammoniaque, est mélangé avec de l'acide chlorhydrique, jusqu'à réaction acide faible et l'acide sulfurique est précipité du liquide acide par le chlorure de baryum sous forme de sulfate de baryte. On laisse déposer, jusqu'à ce que le liquide surnageant soit devenu parfaitement limpide, on décante le liquide aussi complétement que possible et avec une petite quantité d'une solution de chlorure d'ammonium étendue et bouillante, on fait tomber le précipité sur un filtre dont on connaît le poids de la cendre; on lave d'abord avec du chlorure d'ammonium, puis avec de l'eau bouillante, on dessèche et on calcine. Avec le poids du sulfate de baryte obtenu on calcule celui de l'acide sulfurique.

d. — Dosage de l'acide phosphorique combiné aux alcalis.

Le liquide séparé par décantation du précipité de sulfate de baryte, réuni au liquide filtré et à l'eau de lavage, est sursaturé par l'ammoniaque. Le précipité de phosphate de baryte est séparé par le filtre, lavé avec de l'eau, desséché et calciné. Son poids sert à calculer l'acide phosphorique. Mais on

obtient un résultat plus exact en dissolvant dans l'acide chlorhydrique le précipité calciné et pesé, étendant avec de l'eau la solution acide et précipitant la baryte par l'acide sulfurique. Avec le poids du sulfate de baryte on calcule celui de la baryte ; en retranchant le poids de la baryte de celui du sulfate de baryte, on obtient l'acide phosphorique.

e. — Dosage et séparation des alcalis.

On élimine l'excès de baryte dans le liquide séparé par filtration du précipité produit par l'ammoniaque, on filtre, on évapore à siccité, on calcine le résidu pour expulser les sels ammoniacaux et l'on pèse. Le poids du résidu calciné donne la quantité des chlorures alcalins. Pour séparer la potasse de la soude, on dissout dans un peu d'eau, on ajoute un excès d'une solution aqueuse de chlorure de platine, on évapore au bain-marie, on traite le résidu par l'alcool, au bout de quelques heures on sépare par le filtre le chlorure de platine et de potassium, on le dessèche au bain d'air à 110° sur le filtre, dont le poids doit avoir été déterminé après dessiccation à 100°, et on pèse. Le poids obtenu sert à calculer la teneur en chlorure de potassium ; on retranche ce dernier du poids total des chlorures alcalins et l'on a comme différence le poids du chlorure de sodium.

On peut aussi, exactement de la même manière, effectuer la détermination de chacun des éléments de la cendre du *sang complet*. (Voy. § 197.) Seulement il reste dans ce cas, après combustion complète du charbon, du peroxyde de fer insoluble dans l'acide azotique étendu, et que l'on détermine tel quel pour l'introduire dans le résultat de l'analyse.

Le dosage des *phosphates terreux* et du *phosphate de fer* s'effectue alors, avec le *sang complet*, de la manière suivante :

On procède avec le liquide séparé par filtration du précipité de chlorure d'argent, exactement comme il est dit en *a*, on mélange la solution acide avec de l'ammoniaque et l'on sépare par le filtre le précipité contenant le phosphate de fer et les phosphates terreux ; on le lave bien et le dissout dans l'acide chlorhydrique, puis on ajoute de l'acétate de soude en excès. Lorsque le phosphate de fer ($2Fe^2O^3,3PhO^5,3HO+10aq$) précipité s'est complétement déposé, ce que l'on facilite au moyen d'une douce chaleur, on le sépare par le filtre, on le lave à l'eau bouillante, on le dessèche, on le calcine et on le pèse. Calciné il possède la formule : $2Fe^2O^3,3PhO^5$.

Le liquide séparé, par filtration, du précipité de phosphate de fer sert pour le dosage des autres éléments de la cendre, dosage que l'on effectue exactement comme on l'a dit pour le sérum en *c*, *d* et *e*.

Exemple du calcul des éléments de la cendre du sérum.

a. 25gr,028 de sérum ont donné 0gr,361 de *chlorure d'argent*.
143,5 = 1 équiv. AgCl correspondent à 35,5 = 1 équiv. Cl :

$$\frac{35.5 \times 0.361}{143.5} = 0^{gr}.089 \text{ de } \textit{chlore} \text{ dans } 25^{gr}.028 \text{ de sérum.}$$

$$\frac{0.089 \times 1000}{25.028} = 3^{gr}.56 \text{ de } \textit{chlore} \text{ dans 1000 grammes de sérum.}$$

b. 25gr,028 de sérum ont donné 0gr,013 de *phosphates terreux*, par conséquent :

$$\frac{0.013 \times 1000}{25.028} = 0^{gr}.52$$ de *phosphates terreux* dans 1000 grammes de sérum.

Ces 0gr,013 de phosphates terreux ont donné 0gr,0024 de *carbonate de chaux* ; 50, l'équivalent du carbonate de chaux, est à 156, l'équivalent du phosphate de chaux tribasique, comme 0,0024, le carbonate de chaux trouvé, est à x, le poids de phosphate de chaux tribasique cherché, par conséquent :

$$\frac{156 \times 0.0024}{50} = 0^{gr}0075$$ de *phosphate de chaux tribasique* dans 25gr.028 de sérum

et

$$\frac{0.0075 \times 1000}{25.028} = 0^{gr}.29$$ de *phosphate de chaux tribasique* dans 1000 grammes de sérum.

La proportion totale des phosphates terreux s'élève à 0gr,52 pour 1000 grammes de sérum, par conséquent 0,52 — 0,29 = 0gr,23 de *pyrophosphate de magnésie* pour 1000 grammes de sérum.

c. 25gr,028 de sérum ont donné 0gr,0095 de *sulfate de baryte.*

116,5 = 1 équiv. de sulfate de baryte correspond à 40 = 1 équiv. *d'acide sulfurique*, par conséquent :

$$\frac{40 \times 0.0095}{166.5} = 0^{gr}.00032$$ d'*acide sulfurique* dans 25gr.028 de sérum.

et

$$\frac{0.0032 \times 1000}{25.028} = 0^{gr}.130$$ d'*acide sulfurique* dans 1000 grammes de sérum.

d. 25gr028 de sérum ont donné 0gr0155 de *phosphate de baryte.*

301,8 = 1 équiv. de phosphate de baryte correspond à 71 = 1 équiv. *d'acide phosphorique*, par conséquent :

$$\frac{0.0155 \times 71}{301.8} = 0^{gr}.0036$$ d'*acide phosphorique* dans 25gr.028 de sérum.

et

$$\frac{0.0036 \times 1000}{25.028} = 0^{gr}.143$$ d'*acide phosphorique combiné aux alcalis* dans 1000 grammes de sérum.

e. 25gr,028 de sérum ont donné 0gr234 de *chlorures alcalins* et 0gr,0495 de *chlorure de platine et de potassium.*

0,0495 de chlorure de platine et de potassium correspondent à 0,015117 de *chlorure de potassium.*

0,234 — 0,015117 = 0gr,21888 de *chlorure de sodium.*

58,5 = 1 équiv. de chlorure de sodium correspond à 23 = 1 équiv. de *sodium*, par conséquent :

$$\frac{0.21888 \times 23}{58.5} = 0^{gr}.0860$$ de *sodium* dans 25gr.028 de sérum,

et

$$\frac{0.0860 \times 1000}{25.028} = 3^{gr}.436$$ de *sodium* dans 1000 grammes de sérum.

74,4 = 1 équiv. de chlorure de potassium correspond à 39,2 = 1 équiv. de potassium, par conséquent :

$$\frac{0.015117 \times 39.2}{74.4} = 0^{gr}.0079 \text{ de } \textit{potassium} \text{ dans } 25^{gr}.028$$

et

$$\frac{0.0079 \times 1000}{25.028} = 0^{gr}.316 \text{ de } \textit{potassium} \text{ dans 1000 grammes de sérum.}$$

§ 202.

5. — DOSAGE DE L'ACIDE URIQUE.

On ne peut songer que rarement, et seulement dans la goutte et le rhumatisme, à une détermination quantitative de l'acide urique dans le sang. Lorsqu'une pareille détermination doit et peut être exécutée, on procède comme il suit :

On évapore, à sec au bain-marie, une quantité de sérum aussi grande que possible, on pulvérise le résidu, on l'épuise avec de l'alcool bouillant et on le traite ensuite par l'eau bouillante tant que ce liquide dissout encore quelque chose.

L'extrait aqueux, qui doit contenir tout l'acide urique, est concentré à un petit volume, et pendant l'évaporation on enlève continuellement les pellicules qui se forment à la surface du liquide. On ajoute ensuite de l'acide acétique en excès et on laisse reposer pendant 24 ou 36 heures. On porte sur un petit filtre desséché à 100° et exactement pesé les cristaux d'acide urique qui se sont séparés pendant ce temps, on lave avec de l'eau, on dessèche à 100°, jusqu'à poids constant, et l'on pèse. Le poids trouvé moins celui du filtre correspond au poids de l'acide urique.

§ 203.

6. — DOSAGE DE L'URÉE.

Le sang renferme rarement des quantités d'urée assez considérables pour que l'on puisse songer au dosage de ce principe ; mais lorsque le cas se présente, on emploie une quantité de sérum (ou de sang défibriné) aussi grande que possible et exactement pesée, et on procède de la manière suivante :

On mélange le liquide avec 3 ou 4 fois son volume d'alcool, d'un poids spécifique de 0,83, on filtre, on lave le précipité avec de l'esprit de vin, on distille l'alcool du liquide filtré et l'on ajoute le mélange barytique employé pour le titrage de l'urée dans l'urine, tant qu'il se forme un précipité. On filtre, on lave le précipité avec de l'eau, et l'on précipite avec la solution d'azotate de bioxyde de mercure destinée au dosage de l'urée dans l'urine, en ayant soin de ne maintenir que faiblement acide la réaction du liquide filtré par une addition de carbonate de soude. Le précipité mercuriel est rassemblé sur un filtre, suspendu dans l'eau, après lavage avec ce liquide, décomposé par

l'hydrogène sulfuré et séparé par le filtre du sulfure de mercure ; le liquide filtré est évaporé au bain-marie et le résidu aussi froid que possible est humecté avec de l'acide azotique pur modérément concentré ; l'azotate d'urée est desséché par pression entre des feuilles de papier buvard, puis dans le vide en présence d'acide sulfurique et pesé. Le poids de l'azotate d'urée trouvé sert pour calculer celui de l'urée pure. 100 parties d'azotate d'urée correspondent à 48,78 parties d'urée pure. Cette méthode n'est rien moins qu'exacte, mais dans le cas donné elle l'est encore plus que le procédé volumétrique de *Liebig*. La méthode de *Heintz* et *Ragsky*, si exacte en d'autres circonstances, ne peut pas non plus être appliquée au dosage de l'urée dans le sang.

[*Gréhant* dose l'urée dans le sang en se servant de l'extrait alcoolique de ce fluide préparé de la manière suivante : On reçoit le sang, au sortir de la veine, dans un flacon à l'émeri à large col, préalablement pesé, puis on l'agite assez longtemps pour que la fibrine se sépare, et on ajoute au sang le double de son volume d'alcool à 90 degrés ; après agitation, on abandonne le mélange jusqu'au lendemain, pour que l'alcool coagule complètement l'albumine du sérum et des globules. La bouillie de sang est comprimée à l'aide d'une presse, et le liquide qui s'écoule est reçu dans une capsule de porcelaine. Lorsqu'il ne sort plus rien, on enlève le tourteau (qui retient toute l'hémoglobine, l'albumine et la fibrine coagulée), et on le pulvérise dans un mortier. On lave ensuite la poudre avec un volume d'alcool égal au volume primitif du sang, et en soumettant le mélange à une seconde expression on obtient une nouvelle quantité de liquide. On évapore à sec au bain-marie les liquides alcooliques réunis, et l'on a un extrait jaunâtre, renfermant l'urée, des sels et quelques matières extractives. On dissout ce résidu dans l'eau, et l'on dose l'urée dans la solution par le réactif de *Millon*, à l'aide de la pompe à mercure (Voy. § 149, *c*, 2, p. 292).

Cette méthode donne des résultats très-exacts, et l'on peut opérer sur une quantité de sang assez faible, 25 grammes par exemple.]

§ 204.

7. — DOSAGE DU SUCRE.

On verse dans de l'eau bouillante une quantité de sérum (ou de sang défibriné) pesée, aussi grande que possible, et on ajoute quelques gouttes d'acide acétique ; la coagulation des matières albuminoïdes achevée, on filtre pour séparer le coagulum, on évapore à sec au bain-marie le liquide filtré, qui pendant le chauffage laisse encore déposer des restes de matières albuminoïdes devenues insolubles ; on épuise le résidu avec de l'alcool à environ 60 p. 100, on évapore de nouveau au bain-marie l'extrait alcoolique et l'on reprend le résidu par l'eau.

Dans cette dissolution on détermine le sucre soit volumétriquement, d'après *Fehling* (§ 161, *b*), soit par le polarimètre (§ 161, *c*).

C. — **Analyse physiologique du sang.**

§ 205.

Dans les méthodes d'analyse que nous avons décrites jusqu'ici, on ne tient aucun compte de la séparation morphologique du sang en *globules* et *plasma*, on ne s'occupe pas non plus de l'inégale répartition des éléments trouvés par les procédés analytiques dans ces deux composants anatomo-physiologiques du liquide nourricier. On considère le sang comme un tout et on détermine la quantité de chacun des éléments qu'il renferme.

Mais il serait très-important, pour l'explication physiologique ou pathologique de certains processus vitaux dont le sang est le siége, de fixer la proportion pondérale des globules *intacts*, c'est-à-dire humides, et celle du plasma dans lequel les premiers sont suspendus ; il y aurait en outre de l'intérêt à connaître la composition quantitative exacte de ces mêmes globules, ainsi que du plasma.

La solution de ce problème, importante à tous les points de vue, n'a pas encore complétement réussi. Les méthodes suivantes, imaginées par *Hoppe-Seyler* et par *Bouchard*, reposent sur des hypothèses parfaitement exactes, et pour cette raison nous nous bornerons à leur indication.

§ 206.

CALCUL DU POIDS DES GLOBULES HUMIDES D'APRÈS LA RICHESSE EN FIBRINE DU SANG ET DU PLASMA.

Si l'on a déterminé la richesse en fibrine d'une quantité pesée de *sang*, ainsi que celle d'une quantité pesée de *plasma*, on peut facilement calculer à combien s'élève le poids du plasma contenu dans une quantité donnée de sang, parce que la fibrine appartient exclusivement au plasma. Mais si l'on calcule le plasma pour une quantité donnée de sang, on obtient, comme reste, en le retranchant du poids total du sang, le poids des globules humides.

D'après cela, le procédé consiste simplement à effectuer trois dosages de fibrine.

Dans un vase cylindrique placé dans de la glace on recueille environ 150 à 200 c. c. de sang, que l'on abandonne provisoirement à lui-même.

Dans un appareil à doser la fibrine on recueille une portion de sang plus petite que la précédente, 30 à 50 c. c., et l'on y dose la fibrine exactement comme il est dit § 193, *b*.

Lorsque les globules se sont suffisamment déposés, on prend à l'aide d'une pipette refroidie dans la glace, 30 à 50 c. c. du plasma non coagulé de la première portion de sang, que l'on introduit également dans un appareil à doser la fibrine et l'on procède au dosage de celle-ci, d'après le § 193, *b*.

Cette méthode n'est pas applicable à tous les cas, elle suppose un sang dont la coagulation a lieu assez tardivement pour que les globules qui se sont séparés pendant ce temps descendent assez bas pour que l'on puisse enlever parfaitement limpide, c'est-à-dire sans globules, une quantité suffisante de plasma, *avant* la coagulation de celui-ci. Mais ce cas ne se présente généralement que pour le *sang du cheval*, pour le *sang de l'homme* dans quelques maladies inflammatoires, et pour le *sang du chien*, lorsqu'il est placé dans la glace.

Exemple du calcul.

On a trouvé pour 1000 grammes de sang 3gr,93 de fibrine.
On a trouvé pour 1000 grammes de plasma 8gr,07 de fibrine.
8,07 de fibrine correspondent à 1000 parties de plasma, combien de plasma correspond à 3,93 de fibrine?

$$\frac{3.93 \times 1000}{8.07} = 486^{gr}.98 \text{ de plasma dans 1000 grammes de sang.}$$

1000 grammes de sang — 486gr,98 de plasma = 513gr,02 de globules humides.

Si l'on a abandonné à la coagulation spontanée une troisième portion de sang et si l'on a déterminé chacun des éléments du sérum séparément, en procédant comme on l'a dit à propos de l'analyse de ce liquide, on peut, puisque plasma = sérum + fibrine, en combinant l'analyse du sérum et le dosage de la fibrine du plasma, calculer facilement la composition complète du plasma, et en général répartir tous les éléments trouvés sur le plasma et les globules.

§ 207.

CALCUL DU POIDS DES GLOBULES HUMIDES, D'APRÈS LEUR RICHESSE EN HÉMOGLOBINE ET EN MATIÈRES ALBUMINOÏDES.

Cette méthode, également proposée par *Hoppe-Seyler*, repose sur le fait suivant : à une solution de chlorure de sodium, contenant plus de 1 et demi p. 100 de ce sel, les globules ne cèdent ni hémoglobine, ni matières albuminoïdes, tandis que le sérum se mélange à un pareil liquide en donnant une solution claire.

D'après cela, si l'on mêle du sang défibriné avec un grand excès de solution de sel marin, les globules s'y précipitent complétement (mais malheureusement cela n'a lieu qu'avec le sang de certaines classes animales), et l'on peut alors effectuer la séparation des globules et du sérum.

Si maintenant on dose dans le sédiment des globules bien lavés, l'hémoglobine et les matières albuminoïdes par précipitation avec l'alcool, d'après le § 199, *b*, et si on détermine ensuite de la même manière dans le sang complet ces mêmes éléments, on obtient le poids des matières albuminoïdes du plasma, en retranchant le poids *hémoglobine + matières albuminoïdes* des globules du poids de ces mêmes éléments du sang entier.

Si, en outre, on dose la fibrine du sang, puis les matières albuminoïdes du sérum d'une portion de sang abandonné à coagulation spontanée (d'après le § 199, *b*), on est en possession de tous les éléments nécessaires pour la détermination de la teneur du sang en globules humides.

Si l'on calcule, d'après les matières albuminoïdes du sérum, la proportion du sérum du sang, on connaît, en ajoutant au sérum la richesse en fibrine du sang, la teneur du sang en plasma, et en retranchant le poids du plasma de celui du sang entier, on a le poids des *globules humides*.

Pour exécuter ces déterminations, on recueille le sang immédiatement au sortir de la veine en quatre portions séparées, que nous nommerons *a*, *b*, *c* et *d*.

a. Environ 30 à 50 c. c. de sang sont recueillis dans un gobelet de verre que l'on couvre ensuite avec une plaque de verre; on pèse le vase après refroidissement, et on détermine le poids de l'hémoglobine plus celui des matières albuminoïdes du sang, d'après le § 199, *b*.

b. 20 à 30 c. c. de sang sont recueillis dans un appareil à fibrine, puis exactement pesés, et la fibrine est dosée d'après le § 193, *b*.

c. Dans un autre appareil à fibrine on reçoit également 20 à 30 c. c. de sang, que l'on bat et que l'on pèse après refroidissement; on y ajoute 10 volumes d'un mélange de 1 volume d'une solution concentrée de sel marin et de 9 volumes d'eau, on laisse reposer douze à vingt-quatre heures, et lorsque les corpuscules sont entièrement précipités, on décante le liquide parfaitement clair. On lave encore *une* ou *deux* fois les globules avec un volume de solution de sel marin égal au liquide décanté, on laisse reposer quelques heures, on décante de nouveau le liquide clair qui surnage, puis on précipite avec un excès d'alcool les globules, la fibrine et le reste de l'eau de lavage qui ne pourrait pas être décanté sans perte, et l'on dose les matières albuminoïdes plus l'hémoglobine d'après le § 199, *b*.

d. On recueille la quatrième portion du sang, environ 50 c. c., dans un gobelet de verre un peu plus large ou dans une capsule de porcelaine; après avoir couvert le vase, on laisse le sang se coaguler spontanément. Lorsque le caillot s'est bien séparé et que l'on a exprimé le sérum, on décante ce dernier avec précaution, et dans une portion pesée du sérum, environ 30 ou 40 grammes, on détermine le poids des matières albuminoïdes d'après le § 199, *b*.

L'application de cette méthode, théoriquement irréprochable, se trouve beaucoup restreinte, parce qu'il n'y a que les corpuscules du sang de certaines classes animales qui, mélangés avec une solution de sel marin, se déposent assez rapidement et entièrement, pour qu'il soit possible d'en effectuer la séparation complète par décantation. C'est pourquoi le procédé est surtout convenable pour le sang des oiseaux, des reptiles et des poissons, mais il ne réussit pas avec le sang des ruminants et du porc; d'après *Hoppe-Seyler*, il est généralement applicable au sang de l'homme, mais pas toujours.

Exemple du calcul.

1000 grammes de sang entier ont donné $203^{gr},41$ hémoglobine + matières albuminoïdes.

1000 grammes de globules ont donné $163^{gr},52$ hémoglobine + matières albuminoïdes.

$203^{gr},41 - 163^{gr},52 = 39,89$ matières albuminoïdes du sérum de 1000 grammes de sang.

1000 grammes de sang entier ont donné $3^{gr},93$ fibrine.

1000 grammes de sérum ont donné $82^{gr},89$ matières albuminoïdes.

82,89 matières albuminoïdes correspondent à 1000 de sérum, à combien correspondront $39^{gr},89$?

$$\frac{39.89 \times 1000}{82.89} = 481^{gr},24 \text{ de sérum dans 1000 grammes de sang.}$$

$481^{gr},24$ sérum + $3^{gr},93$ fibrine = $485^{gr},17$ plasma dans 1000 grammes de sang.

1000 grammes sang — $485^{gr},17$ plasma = $514^{gr},83$ de *globules humides* dans 1000 grammes de sang.

§ 208.

CALCUL DU POIDS DES GLOBULES HUMIDES, D'APRÈS BOUCHARD.

[La méthode proposée par *Bouchard* est basée sur ce fait, qu'une solution de sucre de canne d'un poids spécifique de 1,026 ne déforme pas les globules et ne dissout sensiblement aucun de leurs principes.

On recueille dans une capsule une certaine quantité de sang (20 grammes), on laisse le liquide se coaguler spontanément; au bout de douze à vingt-quatre heures, on décante le sérum et on y détermine la proportion des matières albuminoïdes. Dans le caillot on dose la fibrine.

D'autre part, on laisse coaguler une quantité de sang égale à la première et recueillie dans une dissolution de sucre de canne (densité = 1,026) ayant un poids déterminé P (10 grammes), et après douze à vingt-quatre heures, on dose les matières albuminoïdes contenues dans 1 gramme du sérum sucré.

Si l'on représente par R la richesse de 1 gramme de sérum pur en matières albuminoïdes, par R′ celle de 1 gramme de sérum sucré, et par x le poids inconnu du sérum total de chacune des deux portions de sang, les matières albuminoïdes contenues dans la totalité du sérum pur sont égales à $R \times x$. Le poids du sérum sucré est $x + P$, sa richesse en matières albuminoïdes est égal à R′ pour 1 gramme ou à $(x + P) \times R'$ pour la totalité. Comme maintenant, d'après le principe sur lequel repose la méthode, la proportion des corps albuminoïdes du sang additionné d'eau sucrée n'a pas changé (elle est égale par conséquent à celle qui se trouve dans le sang pur), nous aurons :

$$(x + P) \times R' = R \times x$$

d'où

$$x = \frac{P \times R'}{R - R'}.$$

On connaît donc le poids du sérum de 20 grammes de sang et celui de la fibrine qu'ils renferment (dosée dans le caillot du sang pur). On a par suite le poids sérum plus fibrine ou le poids du plasma de 20 grammes de sang, et par différence celui des globules humides. Il suffit maintenant de rapporter ces résultats à 1000 par le calcul.

Exemple du calcul.

Les matières albuminoïdes contenues dans 1 gramme de sérum du sang pur sont égales à $0^{gr},0415$; le caillot du même sang renferme $0^{gr},078$ de fibrine.

1 gramme de sérum sucré contient $0^{gr},0205$ de matières albuminoïdes. Le poids de la solution de sucre ajoutée à la deuxième portion de sang est égal à 10 grammes.

Les matières albuminoïdes de la totalité du sérum pur sont donc égales à $0^{gr},0415 \times x$; le poids du sérum sucré est $x + 10$, sa richesse en matières albuminoïdes est égale à $0^{gr},0205$ pour 1 gramme ou à $(x + 10) \times 0^{gr},0205$ pour la totalité ; nous aurons donc :

$$(x + 10) \times 0^{gr}.0205 = 0^{gr}.0415 \times x$$
$$x = \frac{10 \times 0.0205}{0.0415 - 0.0205} = 9.760.$$

Le poids du sérum de 20 grammes de sang est donc égal à $9^{gr},760$; en ajoutant ce poids à celui de la fibrine, on a le poids du plasma : $9,760 + 0,078 = 9^{gr},838$, et le plasma retranché du sang complet donne le poids des globules humides : $20 - 9,838 = 10^{gr},162$; enfin, en multipliant ce nombre par 50, on obtient $508^{gr},10$ pour le poids des globules humides de 1000 parties de sang.]

D. — Analyse des gaz du sang.

§ 209.

[*Magnus* a démontré d'une manière positive, en 1837, que le sang contient en dissolution de l'oxygène, de l'azote et de l'acide carbonique, gaz qui peuvent être déplacés par une diminution de pression ou un courant gazeux. Après *Magnus*, *Lothar Meyer*, *Ludwig*, *Setschenow*, *Schöffer*, *Preyer*, *Pflüger*, *Estor* et *Saint-Pierre*, *Cl. Bernard*, *Gréhant*, *Schützenberger* et *Rissler* se sont occupés de l'analyse des gaz du sang et ont proposé dans ce but différents procédés dont nous allons indiquer les principaux.]

§ 210.

DOSAGE DE L'OXYGÈNE, DE L'AZOTE ET DE L'ACIDE CARBONIQUE DU SANG.

[1. *Méthode de Magnus.* — *Magnus* extrait les gaz du sang de la manière suivante : on commence par défibriner le sang en l'agitant avec du mercure à l'abri du contact de l'air, puis on le fait passer, sur une cuve à mercure, dans une cloche munie

supérieurement d'un robinet et surmontée d'un tube de verre long et étroit, fermé à sa partie supérieure et pourvu lui-même d'un robinet à sa partie inférieure. La cloche avec son contenu est plongée dans une petite cuvette pleine de mercure et le tout est placé sur la platine de la machine pneumatique, puis recouvert d'une grande cloche munie supérieurement d'un orifice, par lequel sort le tube destiné à recueillir les gaz. Ce dernier étant plein de mercure et les deux robinets fermés, on fait le vide ; le mercure s'abaisse dans la cuvette et dans la cloche intérieure, et les gaz du sang se dégagent tumultueusement en faisant mousser le liquide ; quand la mousse est tombée, on ouvre les robinets, et le tube se vide de mercure. On laisse alors rentrer lentement l'air dans la grande cloche, et le niveau du mercure s'élève dans la petite ; quand le sang atteint le premier robinet, on ferme celui-ci et l'on fait de nouveau le vide ; une nouvelle portion de gaz s'échappe du sang et on la refoule dans le tube en ouvrant de nouveau les robinets et laissant rentrer l'air ; on recommence ainsi plusieurs fois, on enlève le tube, après avoir fermé son robinet, et l'on soumet à l'analyse les gaz qu'il renferme.

2. *Méthode de Lothar Meyer.* — *L. Meyer* chauffe le sang avec de l'eau et recueille dans le vide les gaz dégagés. L'appareil dont il se sert se compose d'un ballon muni d'un long col gradué, qu'à l'aide d'un gros tube en caoutchouc on met en communication avec un tube à boule, qui communique lui-même avec un autre tube destiné à recueillir les gaz et dont l'extrémité peut être fermée à l'aide d'un tube de caoutchouc et d'une pince à vis ; au moyen de deux autres pinces semblables, on peut à volonté interrompre ou rétablir la communication entre le ballon et le tube à boule, et entre ce dernier et le tube collecteur.

L'opération se fait de la manière suivante : le ballon, rempli d'eau bouillante parfaitement privée d'air, est hermétiquement fermé et renversé dans un vase contenant de l'eau bouillie. Quand il est refroidi, on enlève la plus grande partie de l'eau du col à l'aide d'un siphon, et on la remplace rapidement par du sang. Dans ce but, on fait arriver au-dessous du niveau de l'eau dans le col un petit tube de caoutchouc en communication avec une canule d'argent munie d'un robinet ; l'extrémité supérieure de cette canule est engagée directement dans la veine ou l'artère d'un animal ; après avoir laissé la canule et le tube de caoutchouc se remplir de sang, on fait écouler de ce liquide environ 50 c. c., qu'il est facile de mesurer en lisant la division à laquelle s'arrête la colonne liquide, avant et après l'arrivée du sang dans le ballon. On achève ensuite de le remplir avec de l'eau bouillie et on le ferme en serrant la pince à vis sur le tube de caoutchouc. Dans l'extrémité libre de ce dernier, on engage alors le tube à boule, qu'on remplit à moitié d'eau bouillie et à l'extrémité duquel on ajoute ensuite le tube collecteur. L'appareil étant ainsi disposé et incliné de manière à ce que le ballon occupe le point le plus bas, on fait bouillir vivement l'eau du tube à boule, en chauffant à l'aide d'une lampe ; au bout de dix minutes et quand la vapeur s'échappe à plein jet par l'orifice ouvert du tube collecteur, on ferme cet orifice à l'aide d'une pince à vis et l'on enlève immédiatement la lampe. Le vide est ainsi fait dans l'appareil. On laisse refroidir, et, après avoir ouvert la communication entre le tube à boule et le ballon, on chauffe doucement le contenu de ce dernier. Au bout d'une demi-heure d'ébullition tous les gaz se sont dégagés ; il ne reste plus maintenant qu'à confiner ces derniers dans le tube collecteur, et à cet effet, on conduit l'ébullition de telle sorte que la vapeur produite, qui se trouve en partie retenue dans le ballon, à cause de l'inclinaison de celui-ci, fasse monter le liquide du tube à boule jusqu'à son point de jonction avec le tube collecteur. A ce moment, on ferme la communication entre le ballon et le tube à boule, puis on fait bouillir l'eau de ce dernier ; l'ébullition en chasse dans le tube collecteur une petite quantité que l'on fait bouillir pour la refluer dans la boule, puis à l'aide d'une pince à vis on interrompt la communication entre le tube à boule et le tube collecteur, où se trouvent ainsi

enfermés les gaz libres du sang. On recommence ensuite les mêmes opérations, après avoir introduit dans le ballon quelques fragments d'acide tartrique, afin de dégager et de recueillir l'acide carbonique combiné dans le sang, qui a déjà abandonné les gaz simplement dissous.]

[3. *Extraction des gaz du sang à l'aide de la pompe pneumatique à mercure*[1]. — Cette méthode, d'une application plus facile que les précédentes, a été employée successivement par *Ludwig*, *Setschenow*, *Schöffer*, *Pflüger* et *Gréhant;* elle est maintenant adoptée par la plupart des physiologistes.

L'apparcil recommandé par *Gréhant* pour l'extraction des gaz du sang ne

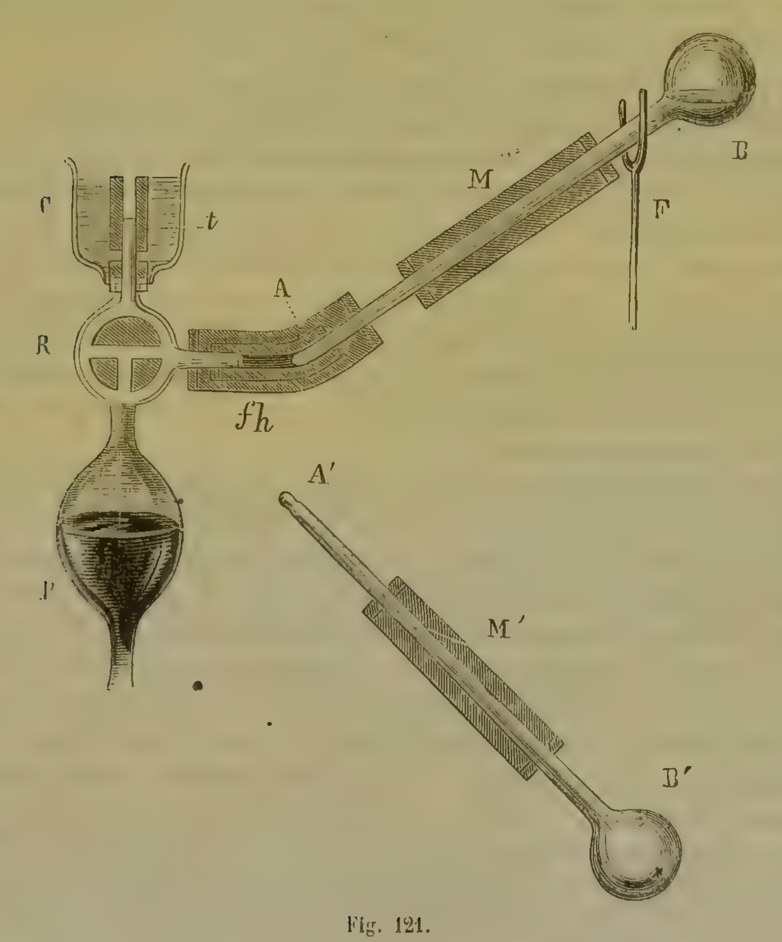


Fig. 121.

diffère de celui qu'il emploie pour le dosage de l'urée (voy. § 149, *c*, p. 292) que parce que le simple tube est remplacé par le ballon AB (fig. 121). On fait d'abord le vide absolu dans l'appareil rempli d'eau distillée et placé dans la position AB; on immerge le ballon B′, dans la seconde position, dans un bain d'eau chauffée à 40°. Le robinet R de la pompe est enveloppé d'un manchon de caoutchouc (non représenté dans la figure) constamment rempli d'eau.

[1] Voyez pour la description de cet appareil § 149, c. 2, page 291.

Pour extraire les gaz du sang artériel d'un lapin, par exemple, on découvre l'artère carotide, on lie le bout périphérique du vaisseau et on place une ligature d'attente sur le bout central de l'artère, on incise la paroi avec des ciseaux, on engage dans l'artère l'extrémité légèrement étranglée d'une petite canule de verre mince, puis avec un fil ciré on lie le vaisseau sur la canule, dont l'extrémité libre porte un tube de caoutchouc solidement fixé et fermé par un fragment de baguette de verre. On prend alors une seringue de verre, on ajoute au-dessus du piston une petite colonne d'eau, afin d'empêcher l'air de pénétrer au-dessous du piston dans la seringue tenue verticalement. Celle-ci se termine par une canule de verre qui peut s'engager à frottement dur dans le tube de caoutchouc fixé au tube *t* (fig. 121) préalablement rempli de mercure. On délie le fil placé sur le bout central de l'artère, on fait écouler un peu de sang, et aussitôt on engage dans le tube de caoutchouc la canule de la seringue absolument vide d'air, mais contenant un peu d'eau; dès qu'on soulève le piston, le sang monte dans la seringue et même la pression du sang fait à elle seule monter le piston, s'il est suffisamment mobile. La seringue remplie, on ferme avec la baguette de verre le caoutchouc qui communique avec l'artère. La canule de la seringue est immédiatement engagée dans le caoutchouc fixé au tube *t*, et le robinet de la pompe étant tourné convenablement, le sang passe immédiatement dans l'appareil à extraction, le piston étant poussé par la pression atmosphérique qui agit sur sa face supérieure.

Dès que le sang pénètre dans le vide, il donne immédiatement de la mousse qui remplit tout l'appareil; on enlève le caoutchouc fixé au tube *t*, puis, tournant le robinet, on fait passer d'abord un peu de mercure de la petite cuve dans l'appareil à extraction; ce métal chasse le sang qui reste dans le robinet et dans le tube horizontal, et va se rendre dans le ballon; on attend quelques minutes, la mousse crève et le liquide qui en provient tombe dans le ballon B′; si la mousse persiste trop longtemps dans la partie A′ du tube, il suffit de chauffer légèrement ce dernier à l'aide d'une lampe à alcool pour la faire disparaître à l'instant. Une cloche graduée pleine de mercure est disposée au-dessus du tube *t*, et en manœuvrant convenablement la pompe, on y fait passer les gaz extraits du sang; ce liquide entre en ébullition rapide, et la mousse qui se forme vient crever au contact des parois du tube qui sont constamment refroidies par le manchon M, traversé par un courant d'eau froide. Le vide absolu ayant été obtenu, on note le volume des gaz rassemblés dans la cloche, puis, enlevant celle-ci, on introduit dans l'appareil, par un petit entonnoir fixé sur le tube *t*, une solution d'acide tartrique; il se dégage une nouvelle quantité de gaz (acide carbonique combiné) que l'on reçoit dans une deuxième cloche, et dont on note également le volume. Il ne reste plus maintenant qu'à faire l'analyse des gaz obtenus.

Cette opération doit être faite dans une cuve à mercure profonde. La cloche graduée est d'abord maintenue complétement immergée dans le mercure, afin que les gaz prennent exactement la température du métal. On lit le volume total des gaz, le niveau du mercure étant le même en dedans et en dehors ; puis on introduit dans la

cloche un petit morceau de potasse, qui absorbe l'acide carbonique, et on note ce qu'il reste de gaz. On absorbe l'oxygène en introduisant dans la cloche un centimètre cube environ d'une solution aqueuse concentrée d'acide pyrogallique; on agite vivement et quand le volume gazeux cesse de diminuer, on porte la cloche dans un vase plein d'eau en la fermant avec le pouce ; on laisse tomber le mercure dans le liquide, et on lit le volume de l'azote restant. En retranchant du volume total le volume qui reste après l'absorption de l'acide carbonique par la potasse, on obtient le volume de ce dernier gaz, et le volume de l'azote retranché de l'acide carbonique + l'oxygène (qui restaient après le traitement par la potasse) donne le volume de l'oxygène.

Le volume du gaz recueilli dans la deuxième cloche (qui a été dégagé par l'actiou de l'acide tartrique sur le sang) est mesuré avec les mêmes précautions ; il est ordinairement complétement absorbable par la potasse, c'est par conséquent de l'acide carbonique.

Pour avoir des résultats comparables, il est nécessaire de ramener à 0° et à la pression 760 les volumes de gaz obtenus, et comme ces gaz sont en outre saturés d'humidité, il faut calculer aussi ce que deviennent leurs volumes, si on les suppose complétement secs. Cette correction se fait facilement à l'aide de la formule :

$$V_0 = Vt \times \frac{H - f}{(1 + \alpha t)\, 760},$$

dans laquelle Vt est le volume de gaz mesuré à la température t, f étant la tension maximum de la vapeur d'eau à cette température, H la pression atmosphérique et α le coefficient de dilatation cubique des gaz égal à 0,00367 ; Vo le volume du gaz corrigé, c'est-à-dire le volume du gaz sec à 0° et à la pression de 760.

Exemple du calcul.

Le volume des gaz dégagés par 28,8 c. c. de sang artériel de lapin, est égal à 13,5 c. c.

Après l'absorption de l'acide carbonique par la potasse, il est resté 3,4 c. c. de gaz, et après l'absorption de l'oxygène par l'acide pyrogallique, on n'a plus trouvé que 0,4 c. c. de gaz, qui est de l'azote ; nous aurons donc :

13.5 — 3.4 =	10.1 c. c.	d'acide carbonique,
3.4 — 0.4 =	3.0 »	d'oxygène,
	0.4 »	d'azote.

Le volume de l'acide carbonique dégagé par l'action de l'acide tartrique était égal à 1,7 c. c.

La pression atmosphérique au moment de l'analyse était H = 750, et la température t était égale à 20° ; à cette température, la tension maximum de la vapeur d'eau est 17^{mm},4. Avec ces données, il nous est maintenant facile de calculer le volume de gaz à zéro et à 760 ; si nous remplaçons dans la formule précédente les lettres par leurs valeurs, nous avons :

$$\frac{750 - 17.4}{(1 + 20 \times 0.00367) \times 760} = 0.898;$$

Le nombre ainsi obtenu est le coefficient par lequel il faut multiplier les différents volumes de gaz trouvés dans les conditions de l'analyse, pour les ramener secs à la température de 0° et à la pression de 760. Nous aurons donc :

Oxygène	0.898 × 3.0 = 2.69	c. c.
Azote.	0.898 × 0.4 = 0.36	«
Acide carbonique libre.	0.898 × 10.7 = 9.07	»
Acide carbonique combiné.	0.898 × 1.7 = 1.52	»

Tels sont les volumes des gaz secs et ramenés à 0° et à la pression de 760, qui sont contenus dans 18,8 c. c. de sang; si maintenant on calcule ce que 100 c. c. de sang auraient donné, on trouve :

Oxygène.	9.33 c. c.
Azote.	1.25 »
Acide carbonique libre.	31.50 »
Acide carbonique combiné.	5.30 »

§ 211.

DOSAGE DE L'OXYGÈNE DU SANG.

[1. *Procédé de Cl. Bernard.* — Ce procédé repose sur ce fait, observé par *Cl. Bernard*, que l'oxyde de carbone mis en contact avec le sang déplace instantanément tout l'oxygène des globules.

Le sang (15 à 20 c. c.), tiré de la veine ou de l'artère au moyen d'une seringue munie d'une canule courbe, est introduit rapidement dans une cloche graduée placée sur le mercure et contenant 20 à 25 c. c. d'oxyde de carbone. La cloche est ensuite entourée d'un manchon en verre renfermant de l'eau à 30 ou 35°; on agite doucement, et au bout de 6 à 8 heures, tout l'oxygène a été déplacé par l'oxyde de carbone. On fait alors passer le mélange gazeux dans une éprouvette sèche, en se servant de la pipette de *Doyère*; on absorbe l'oxyde de carbone en excès en introduisant dans l'éprouvette une petite balle de coke imbibée de chlorure de cuivre ammoniacal, on enlève l'acide carbonique avec un petit morceau de potasse fondue légèrement humecté, et l'on dose l'oxygène en l'absorbant au moyen d'une balle de phosphore; le gaz qui reste est de l'azote.

Pour connaître le volume de l'oxygène contenu dans la quantité de sang analysée, il suffit maintenant de retrancher le volume de l'azote de celui du mélange d'oxygène et d'azote qui reste après l'absorption de l'oxyde de carbone et de l'acide carbonique. La lecture des volumes gazeux doit nécessairement être accompagnée des corrections relatives à la température et à la pression (Voy. page 403).

Estor et Saint-Pierre ont proposé, pour le dosage de l'oxygène du sang d'après *Cl. Bernard*, un petit appareil qui permet d'effectuer toutes les opérations avec une seule et même cloche graduée et, par suite, d'éviter de transvaser les gaz pour en faire l'analyse.

Cet appareil se compose d'une cloche ayant la forme d'un tube en U renversé; une branche est destinée à recevoir le sang, l'autre les réactifs. Sa capacité totale est d'environ 40 c. c. Chaque branche, ayant par conséquent 20 c. c. de capacité, est divisée en 100 parties. Le zéro est au sommet de la cloche et les divisions ne commencent qu'à partir de 10 c. c. La cloche étant pleine de mercure, on y fait passer assez d'oxyde de carbone pour remplir 10 à 11 c. c. de graduation de chaque côté, et on introduit dans une des branches environ 15 c. c. de sang, dont on lit le volume exact sur la graduation. On élève la température de l'appareil à 30 ou 35°, et on lui

imprime un ballottement modéré pendant sept à huit minutes. Au bout d'une heure, on amène le niveau intérieur du mercure de la branche qui ne contient pas de sang à coïncider avec le niveau extérieur de la cuve. Dans ces conditions, la pression est évidemment égale à la pression atmosphérique, aussi bien dans une branche que dans l'autre. On fait alors la lecture de chaque côté, et l'on obtient le volume gazeux total en additionnant les indications de ces deux lectures.

Après avoir noté la température et la pression, on introduit successivement dans la branche qui ne contient pas le sang, les réactifs destinés à absorber l'oxyde de carbone en excès, l'acide carbonique et l'oxygène, et l'on calcule le volume de ce dernier comme il a été dit précédemment.

Ce procédé est rapide, mais pour différentes causes, il ne peut donner que des résultats approximatifs.

2. *Dosage de l'oxygène du sang par les liqueurs titrées, d'après Schützenberger et Rissler.* — Cette méthode est basée sur la facilité avec laquelle l'*hydrosulfite de soude* absorbe l'oxygène et sur la décoloration qu'il fait subir à une solution de carmin d'indigo ou de sulfate de cuivre ammoniacal.

Pour doser l'oxygène dissous dans le sang et fixé à l'hémoglobine par les liqueurs titrées, on a besoin des réactifs et des appareils suivants :

Solution d'hydrosulfite de soude. — Pour préparer cette liqueur, on commence par faire réagir pendant une demi-heure, à l'abri de l'air, 100 grammes de bisulfite de soude à 30° Baumé sur des copeaux de zinc, puis on étend le produit de la réaction avec 5 litres d'eau, et l'on ajoute immédiatement 50 à 100 grammes d'un lait de chaux contenant par litre 200 grammes de chaux vive; on agite et on décante le liquide clair, après repos, pour le conserver dans des flacons bien remplis et bien bouchés, que l'on renverse sur l'eau.

Solution ammoniacale de cuivre. — On dissout à 4^{gr},46 de sulfate de cuivre cristallisé et pur dans de l'eau ; on ajoute un excès d'ammoniaque et l'on étend à 1 litre. Cette solution sert pour titrer l'hydrosulfite, auquel 1 c. c. cède 0,1 c. c. d'oxygène.

Solution de carmin d'indigo. — On dissout dans 10 litres d'eau 100 grammes de carmin d'indigo en pâte. On titre cette solution avec le plus grand soin au point de vue de sa valeur en oxygène.

Ce titrage doit être fait dans une atmosphère d'hydrogène exempte d'oxygène. On se sert pour cela de l'appareil représenté par la figure 122. Un flacon à trois tubulures, de 1 litre à 1^{lit},5 de capacité, porte à l'une des tubulures latérales un tube A, par lequel on fait arriver de l'hydrogène ; ce tube doit glisser sans trop de frottement dans un bouchon de caoutchouc, afin que l'on puisse l'enfoncer plus ou moins sans laisser pénétrer l'air dans l'appareil; le bouchon de la seconde tubulure latérale est percé de deux trous. Dans l'un de ces trous s'engage un entonnoir cylindrique à robinet en verre B, dont la douille plonge jusqu'au fond du flacon ; sa capacité est d'environ 100 c. c. et il peut être fermé au moyen d'un bouchon rodé en verre ; dans le second trou est fixé le tube abducteur de l'hydrogène ; ce tube deux fois recourbé plonge par son extrémité libre dans un tube d'essai C rempli d'eau et fixé au moyen d'un bouchon de liége ; l'hydrogène s'échappe par le petit tube adapté à un second trou de ce bouchon.

La tubulure médiane du flacon porte à demeure un bouchon percé de deux orifices dans lesquels sont fixées les extrémités effilées de deux burettes de *Mohr* D et

E, divisées en dixièmes de centimètres cubes et maintenues par les pinces horizontales *a* et *b*. La burette D reçoit la solution titrée de carmin d'indigo et peut être remplie par le haut comme à l'ordinaire. La burette E, destinée à l'hydrosulfite, se remplit de bas en haut, par aspiration ; l'hydrosulfite doit être renfermé dans un flacon disposé de façon que l'on puisse l'introduire dans la burette sans qu'il subisse le contact de l'air.

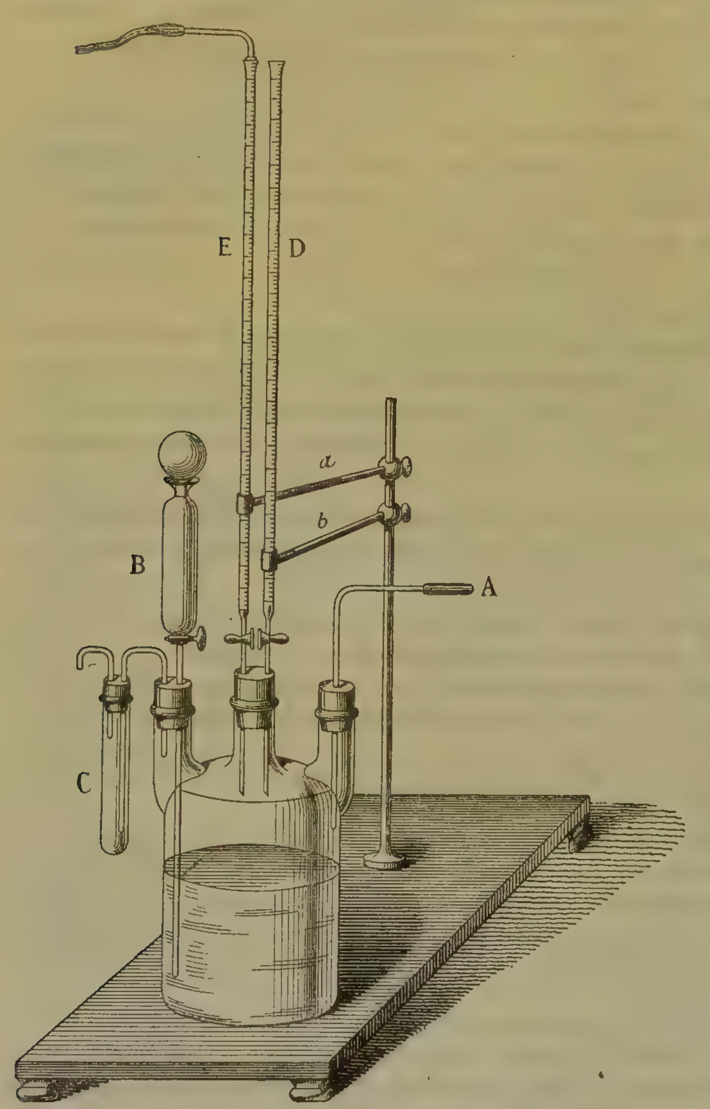


Fig. 122

Détermination du titre des liqueurs. — La burette E étant remplie d'hydrosulfite, on introduit dans le flacon 50 c. c. de solution d'indigo, on expulse complétement l'air par un courant d'hydrogène, on laisse couler l'hydrosulfite jusqu'à ce que le liquide n'offre plus de teinte bleu-verdâtre ou brun-rouge et soit devenu jaune clair.

Cette première opération donne le titre de l'indigo par rapport à l'hydrosulfite. Il faut maintenant déterminer le titre de l'hydrosulfite par rapport à la solution ammoniacale de cuivre, qui a été préparée de manière à ce que 10 c. c. représentent 1 c. c. d'oxygène à 0° et 760 millimètres de pression, lorsqu'on passe de l'oxyde cuivrique à l'oxyde cuivreux. A cet effet, on introduit dans le flacon bien lavé 25 c. c. de cette liqueur, on fait passer un courant d'hydrogène, puis on laisse couler l'hydrosulfite, jusqu'à ce que la teinte bleue ait entièrement disparu et que le liquide soit incolore et transparent comme de l'eau. En ajoutant une ou deux gouttes de plus, il prendra une teinte jaune clair qui annonce la réduction de l'oxyde cuivreux lui-même; on prend la moyenne entre les deux limites (décoloration et coloration en jaune), qui ne diffèrent que de 1 à 2 dixièmes de centimètres cubes [1].

[1] Il ne faut jamais employer l'hydrosulfite qui a séjourné plus d'une heure dans la bu-

Supposons maintenant que l'on ait trouvé que 4,6 c. c. d'hydrosulfite décolorent 50 c. c. d'indigo, et qu'il ait fallu 15,1 c. c. d'hydrosulfite pour décolorer 25 c. c. de sulfate de cuivre ammoniacal. Comme 10 c. c. de cette dernière liqueur représentent 1 c. c. d'oxygène, 15,1 c. c. d'hydrosulfite correspondent à 2,5 c. c. de ce gaz ; pour trouver à combien d'oxygène correspondent 50 c. c. d'indigo, il suffit donc de poser la proportion :

$$15.1 : 2.5 = 4.6 : x$$
$$x = 0.7615 \text{ c. c.}$$

50 c. c. d'indigo équivalent, par suite, à 0,7615 c. c. d'oxygène, et 1 c. c. d'indigo à 0,0152 c. c..

La valeur en oxygène de 1 c. c. de solution d'indigo, étant ainsi déterminée une fois pour toutes, on se servira de cette liqueur pour titrer les hydrosulfites que l'on emploiera ultérieurement, la réaction finale étant plus facile à saisir.

Pratique de l'analyse.

On introduit dans le flacon (fig. 122) qui nous a servi pour la détermination du titre des liqueurs, 250 c. c. d'eau tiède, préalablement bouillie, puis 50 c. c. d'eau de kaolin à 10 p. 100[1] et 50 c. c. d'une solution d'indigo non titrée (et contenant 200 grammes de carmin par litre environ). Les burettes E et D sont remplies jusqu'à leur extrémité libre effilée, la première avec de l'hydrosulfite, la seconde avec de l'indigo titré. Le tube de l'entonnoir B qui fait suite au robinet est aussi rempli préalablement avec de l'eau bouillie. Les choses étant ainsi disposées, on laisse couler d'une burette indépendante de l'appareil, par la tubulure du tube à hydrogène, une quantité d'hydrosulfite suffisante pour décolorer (pour rendre jaune), le liquide du flacon ; on ajoute même un excès de réactif. On adapte ensuite le tube à hydrogène A, et avant de faire passer le gaz, on agite légèrement le flacon, jusqu'à ce que l'oxygène de l'atmosphère supérieure ait oxydé l'excès d'hydrosulfite et que l'on ait vu apparaître une teinte verdâtre. On expulse alors l'air par un courant rapide d'hydrogène, puis en laissant couler goutte à goutte l'hydrosulfite de la burette E, on amène le liquide à la teinte jaune pur, en évitant un excès d'hydrosulfite. Si l'on avait dépassé ce point, on corrigerait en laissant couler un peu d'indigo titré de la burette D. Le liquide jaune clair ne doit plus bleuir au contact de l'atmosphère du flacon. Il faut, en un mot, pour qu'on puisse procéder au dosage lui-même, que le contenu du flacon ne renferme ni oxygène, ni excès d'hydrosulfite.

On verse maintenant, au moyen d'une pipette jaugée, dans l'entonnoir B, 5 c. c. du sang à titrer oxymétriquement ; on lave la pipette à l'eau bouillie, on laisse couler le sang et l'eau de lavage dans le flacon, et on lave l'entonnoir et la douille avec 10 à 15 c. c. d'eau bouillie, en évitant avec le

rette, et dès que celle-ci ne renferme plus que de 10 à 15 c. c. de liquide, on doit la vider et la remplir à nouveau.]

[[1] L'addition du kaolin a pour but de rendre plus facile à saisir le point de décoloration de l'indigo en présence de la matière colorante du sang.]

plus grand soin de laisser pénétrer de l'air au-dessous du robinet. Au contact du sang, le liquide trouble du flacon prend une couleur bleue, que l'on détruit par l'hydrosulfite, en s'arrêtant quand on est arrivé à une teinte rougeâtre jaune sans mélange de vert. On note la quantité d'hydrosulfite, employée jusqu'à ce point. Il ne reste plus maintenant qu'à prendre le titre de l'hydrosulfite ; à cet effet, on laisse couler de la burette D, dans le liquide jaune rougeâtre, 20 c. c. d'indigo titré et on ramène avec l'hydrosulfite à la nuance précédente ; on prend note du volume d'hydrosulfite employé pour obtenir ce résultat.

Exemple du calcul.

5 c. c. de sang de bœuf frais ont exigé 10,4 c. c. d'hydrosulfite ; pour ramener la nuance après addition de 20 c. c. d'indigo, on a employé 2,8 c. c. d'hydrosulfite.

Si 2,8 c. c. d'hydrosulfite correspondent à 20 c. c. d'indigo, à combien d'indigo correspondront 10,4 c. c. d'hydrosulfite ?

$$2.8 : 20 = 10.4 : x$$

$$x = \frac{20 \times 10.4}{2.8} = 74.28.$$

L'oxygène de 5 c. c. de sang correspond à 74,28 c. c. d'indigo. Il ne reste plus maintenant qu'à multiplier 74,28 par le nombre 0,0152 qui représente la valeur en oxygène de 1 c. c. d'indigo :

$$74.28 \times 0.0152 = 1.129.$$

5 c. c. de sang contiennent donc 1,129 c. c. d'oxygène, et en multipliant ce résultat par 200, on trouve que le sang analysé renferme 225,8 c. c. d'oxygène par litre.]

Appendice.

§ 212.

DÉTERMINATION DES TACHES DE SANG DANS LES EXPERTISES MÉDICO-LÉGALES.

Comme appendice à l'analyse du sang, nous allons indiquer les meilleures méthodes pratiques à suivre, lorsqu'on a à résoudre la question de savoir si des taches, qui se trouvent sur des vêtements et du linge, sur des armes ou d'autres objets métalliques, sur du bois, de la pierre, etc., sont produites par du *sang* ou d'autres matières colorantes, question qui, à cause de son importance légale, est fréquemment posée au médecin et au chimiste.

La solution de cette question peut être obtenue par différentes voies, mais il se présente quelquefois des difficultés particulières, qu'il est presque impossible de surmonter. C'est ce qui a lieu, par exemple, lorsque les taches ne sont qu'à l'état de traces et déjà très-anciennes, lorsqu'elles ont été lavées ou souillées par une autre substance, lorsqu'elles se trouvent sur des surfaces métalliques couvertes de rouille ou sur des pierres couvertes de terre, etc.

La détermination peut être effectuée : 1° par l'*examen microscopique* et 2° par les *méthodes chimiques*.

1. A l'aide du *microscope*, on constate la présence des éléments histologiques propres au sang (globules). Cette constatation est décisive pour la nature des taches et dans certaines circonstances, elle peut même servir à faire reconnaître si le sang examiné est ou n'est pas du sang humain, lorsque les globules sont très-différents de ceux du sang humain par leur forme et leur grandeur. Mais l'examen microscopique n'a qu'une application restreinte, il ne peut conduire au but, que si les corpuscules sont encore reconnaissables ou s'ils peuvent être rendus de nouveau visibles, ce à quoi on arrive difficilement avec des taches anciennes, minces et desséchées.

Nous devons aussi faire remarquer que l'observateur familiarisé avec le maniement du microscope et les éléments histologiques du sang est seul à l'abri des erreurs qui peuvent si facilement se produire dans l'examen microscopique.

[Voici, d'après une instruction publiée récemment par la *Société de médecine légale* [1], comment il convient de procéder à la *recherche des globules rouges*, des *globules blancs* et de la *fibrine*.

L'intérêt majeur de l'expert est de trouver et de pouvoir observer les *globules rouges* dans un état de conservation aussi complet que possible pour déterminer leur forme et leur diamètre, et s'assurer ainsi que l'on a bien affaire à du sang humain. C'est pour cela qu'il est nécessaire de bien connaître le mode d'action des divers réactifs sur les globules. Ceux-ci sont rendus sphériques par l'eau, qui dissout ensuite très-rapidement leur matière colorante en les rendant invisibles ; il faudra donc bien se garder de laver les taches avec de l'eau, et surtout avec de l'eau chaude, avant de procéder à l'examen microscopique. Un certain nombre de substances : les acides sulfurique, chlorhydrique, acétique et gallique, la potasse et la soude même en solutions étendues, le chloroforme, l'éther, les acides biliaires, etc., altèrent les globules au point de les rendre méconnaissables et de les faire disparaître. Il faut éviter de mettre ces substances en contact avec les taches à examiner. Au contraire, l'alcool, l'acide chromique, le bichromate de potasse, l'acide picrique conservent les globules, mais en altérant leur forme. La chaleur agit différemment sur les globules suivant le degré auquel on les soumet : la congélation et la chaleur entre 50 et 60° les détruisent. L'électricité exerce la même action.

Si, dans une expertise, on arrive assez à temps pour constater du sang encore liquide, on en met une goutte entre deux lames de verre pour l'examiner le plus tôt possible. Si l'examen ne peut être fait que quelques heures ou un jour plus tard, il faut sceller la plaque de verre mince avec une solution alcoolique de cire à cacheter ou avec du bitume de Judée, pour s'opposer à l'évaporation du sang. Lorsqu'on a affaire à du sang humain, on constate au microscope la présence de globules discoïdes biconcaves, légèrement déprimés au centre. Isolés les uns des autres et vus de face, ils présentent un point central obscur qui devient clair lorsqu'on abaisse l'objectif. Réunis, ils s'empilent comme des pièces de monnaie, et vus ainsi de profil, ils permettent de bien observer la double dépression de leurs faces. Leur couleur est rouge à un faible grossissement, d'un jaune verdâtre à un grossissement plus fort.

[1] *Instruction pour servir à déterminer les éléments constituants du sang dans les taches* (*Ann. d'hyg. publ. et de méd. légale*, 1873, t. XL, p. 191.)

Les globules rouges de l'homme mesurent 0mm,0075. Ceux des mammifères domestiques sont plus petits ; ils mesurent, chez le chien, 0mm,0073 ; chez le lapin, 0mm,0069 ; chez le chat, 0mm0065 ; chez le cochon, 0mm,006 ; chez le cheval et le bœuf, 0mm,0056 ; chez le mouton, 0mm,005 ; chez la chèvre, 0mm,046. Chez les oiseaux, les globules sont elliptiques et mesurent 0mm,012 à 0mm,014. Les globules elliptiques de la grenouille ont 0mm,021.

Pour reconnaître les caractères des globules sur des taches desséchées, il faut ramollir celles-ci dans un liquide conservateur des globules. On peut employer dans ce but le *sérum iodé de Schultze*, préparé avec de l'eau d'amnios, à laquelle on ajoute quelques gouttes de teinture d'iode, de manière à lui donner la couleur du vin blanc, ou un *sérum artificiel* fait avec 30 grammes de blanc d'œuf, 270 grammes d'eau distillée et 40 centigrammes de sel marin, ou bien encore un liquide composé de un demi de chlorure de sodium pour 100 grammes d'eau distillée, ou de 5 à 6 pour 1000 de sulfate de soude.

La partie tachée de sang, linge de toile ou de coton, étoffe de laine, papier ou bois, est imbibée dans un des liquides précédents sur un verre de montre. Les petits fragments fortement colorés, les petites écailles, qui se soulèvent sur le bois ou le papier, sont mis immédiatement en contact avec le liquide conservateur sur une plaque de verre excavée et recouverte d'un verre mince, afin que l'imbibition et la macération du sang dans le liquide puissent se faire pendant plusieurs jours, sans que ce dernier se vaporise. Lorsqu'il s'agit de taches récentes, le ramollissement est assez rapide, mais avec des taches remontant à plusieurs années, il exige un ou deux jours.

Le ramollissement opéré, on observe au microscope le liquide qui entoure les fragments colorés ; ce liquide est coloré en jaune autour des particules de sang, et c'est là ou à la limite du fragment primitif plus ou moins complétement décoloré que l'on rencontre les globules rouges. On en trouve peu, parce que la plupart d'entre eux ont été fragmentés ou détruits par la dessiccation. Lorsque celle-ci ne remonte pas très-loin, lorsque la tache n'a pas été déjà lavée à l'eau, et à l'eau chaude surtout, on découvre toujours, en cherchant avec soin et assez longtemps, des globules rouges dans un état de conservation suffisant pour les faire reconnaître. Les globules ainsi obtenus sont tantôt colorés en jaune comme à leur état normal et discoïdes, tantôt globuleux, sphériques comme les globules gonflés par l'eau, tantôt crénelés ou réduits à un contour double et coloré. Leur diamètre est variable : les uns présentent le chiffre normal de 0mm,007, les autres desséchés, ou rendus sphériques ou réduits à un simple contour, sont plus petits. Ces variations de volume et de forme des globules desséchés d'abord, puis imbibés par un liquide, rendent souvent très-difficile et même impossible la question de savoir s'ils appartiennent au sang de l'homme ou à celui de certains mammifères, chez lesquels le diamètre des globules se rapproche beaucoup du diamètre des globules humains.

Les petits fragments de sang, imbibés comme il vient d'être dit, sont toujours décolorés après un séjour prolongé dans le liquide. En les examinant au microscope, on peut y voir de la *fibrine* et des *globules blancs*. On reconnait la fibrine à ses minces fibrilles, qui se laissent gonfler et prennent un aspect gélatiniforme, quand on les traite par l'*acide acétique*. Les fibrilles retiennent dans leur réseau les globules blancs dans lesquels le même réactif décèle la présence des noyaux].

2. L'*examen chimique* des taches de sang comprend :

a. L'essai par la teinture de gaïac et le bioxyde d'hydrogène.

b. La recherche des matières albuminoïdes solubles.

c. La recherche des matières albuminoïdes en général et celle de l'azote.

d. La recherche de l'hémoglobine et de l'hématine.

e. La préparation des cristaux d'hémine.

Les procédés *d* et *e* donnent seuls des résultats décisifs, tandis que les autres ne peuvent indiquer d'une manière positive la présence du sang, que si l'on est aussi parvenu à constater par l'examen microscopique la présence des globules.

Les méthodes indiquées en *c* sont absolument sans valeur, lorsque les taches en question se trouvent sur des tissus animaux : sur de la laine, du cuir, du feutre, etc., ou lorsque par suite de l'usage auquel il a été employé, le tissu a pu être sali par d'autres matières albuminoïdes. La méthode *a* est surtout utile en ce sens, que si elle donne un résultat négatif, on peut dire d'une manière positive qu'il ne s'agit pas d'une tache de sang.

a. Essai par la teinture de gaïac et le bioxyde d'hydrogène.

[Ce procédé est basé sur la réaction suivante, découverte par *Schonbein :* le sang dissous dans l'eau en quantité inappréciable à la vue ou répandu sur un objet incomplétement lavé, mis en contact avec de la *résine de gaïac* et du *bioxyde d'hydrogène* développe aussitôt une coloration *bleue* ou *bleu-verdâtre* persistante.

Voici, d'après l'instruction citée précédemment, comment l'opération doit être exécutée :

On prépare de la *teinture de gaïac* avec de l'alcool à 85° et de la résine de gaïac détachée du *milieu* même d'un morceau volumineux ; d'autre part, on ajoute de l'eau oxygénée (bioxyde d'hydrogène, antozone) à de l'éther sulfurique pur et on obtient de l'*éther ozonisé* que l'on conserve dans un flacon à l'éméri placé dans un vase rempli d'eau froide à l'abri de la lumière.

Lorsque l'objet taché de sang est blanc et peut être lavé, on le place dans une petite capsule de verre ou de porcelaine, et on l'humecte avec un peu d'eau distillée froide, afin de dissoudre entièrement la tache ; on ajoute dans le liquide décanté quelques gouttes de teinture de gaïac *récemment préparée*[1] et un peu d'éther ozonisé ; si l'on a affaire à du sang, le mélange acquiert aussitôt une teinte bleue ou bleu-verdâtre.

Quand les taches se trouvent sur une étoffe foncée, où elles sont invisibles, ou quand le tissu a été lavé, voici, d'après *Taylor*, comment il convient d'opérer : La portion suspecte de l'étoffe est mouillée avec de l'eau distillée. Deux ou trois feuilles de papier buvard blanc, préalablement essayées par le gaïac, sont fortement pressées sur la tache humide ; si celle-ci a été produite par la matière colorante du sang, une tache rougeâtre ou jaune rougeâtre, ou (si c'est du vieux sang) une tache brune s'imprime sur le papier. Le chimiste peut alors, avant d'ajouter du gaïac, être en état de se former une opinion et d'apprécier si la tache est telle que pourrait la produire du sang. S'il obtient une couleur rouge, il peut traiter par l'ammoniaque un morceau de papier taché, pour voir si cet alcali change la couleur en une teinte cra-

[1] [*Day* a montré que la teinture de gaïac, exposée à l'air et à la lumière, est susceptible de produire de l'antozone ou de l'emprunter à l'air ambiant. C'est pourquoi, il faut avoir la précaution d'essayer préalablement le réactif sur un échantillon de la matière colorante du sang ; si dans cet essai, l'addition du peroxyde d'hydrogène est à la fois nécessaire et suffisante pour produire la teinte bleue, le réactif est bon et peut être employé en toute confiance.]

moisie ou verte. Sur un autre morceau de papier, on laisse tomber une ou deux gouttes de teinture de gaïac. S'il se manifeste tout à coup un changement en couleur bleue, un essai par le microscope et les procédés *d* et *e* est absolument nécessaire pour déterminer si le principe colorant est dû à du sang ou à tout autre cause.

Si la tache sur le papier ne subit pas de changements par l'addition du gaïac seul, il y a présomption qu'elle peut être produite par du sang, et cette conclusion deviendra positive, si par l'addition de quelques gouttes d'éther ozonisé, le morceau de papier taché acquiert une couleur bleue variant d'un bleu-ciel pâle à la teinte de l'indigo foncé, en rapport avec la quantité de matière colorante qui s'y trouve, sauf cependant le cas de la présence du mucus nasal, de la salive ou du pus qui se comportent de la même manière que le sang.

Au contraire, l'*absence* de toute coloration par l'emploi successif de la teinture de gaïac et de l'éther ozonisé est un indice certain que la tache n'est pas produite par du sang.]

b. Recherche des matières albuminoïdes solubles.

On coupe les parties tachées du tissu avec des ciseaux, ou bien on enlève les taches en les râclant, lorsqu'elles se trouvent sur du bois, un métal ou de la pierre, on les dépose dans un grand verre de montre et on les arrose avec un peu d'eau distillée froide. Si les taches sont dues à du sang, elles se dissolvent au moins en partie, et l'eau se colore en rougeâtre ou en rouge, tandis que les parties tachées du tissu deviennent elles-mêmes plus pâles. (Au microscope on peut quelquefois, mais rarement, reconnaître sur le tissu la fibrine qui reste non dissoute ; voyez page 410.)

La solution aqueuse ainsi obtenue se comporte comme il suit, lorsqu'on a affaire à des taches de sang :

1. Un petit échantillon, chauffé à l'ébullition, devient opalescent et laisse déposer des flocons blanc gris d'albumine coagulée.

2. L'*acide azotique*, ajouté à un deuxième échantillon, produit un trouble ou un précipité soluble dans un excès du réactif.

3. L'*eau de chlore*, versée dans un troisième échantillon de la solution aqueuse, colore d'abord le liquide en verdâtre, puis le décolore promptement d'une manière complète et donne lieu à un dépôt de flocons blancs. Le liquide, séparé des flocons par le filtre et concentré, donne avec le *sulfocyanure de potassium* la réaction du fer plus ou moins évidente.

4. Si l'on acidifie la solution aqueuse avec de l'*acide acétique* et si l'on ajoute du *ferrocyanure de potassium*, il se produit un trouble blanc.

5. La *teinture de noix de galle* donne également un trouble ou un précipité.

6. L'*ammoniaque* n'altère pas la dissolution lorsque les taches sont produites par du sang ; ce réactif fait ordinairement passer au *bleu* les couleurs rouges *végétales*.

7. Lorsqu'on dissout dans la potasse bouillante, si sa quantité le permet, le coagulum produit par le chauffage de la solution aqueuse, la solution alcaline, quand elle n'est pas trop étendue, paraît verdâtre par transparence et rougeâtre par réflexion, elle offre par conséquent le dichroïsme caracté-

ristique des solutions alcalines d'hématine. Si l'on traite les flocons séparés par l'ébullition par le *réactif de Millon* (Voy. § 14, page 51), ils prennent une coloration rouge. La solution primitive, chauffée avec le réactif de *Millon*, sépare aussi des flocons rouges.

[8. Une autre portion de la solution aqueuse préalablement filtrée, donne avec le *tungstate de soude* fortement acidulé par l'acide acétique ou l'acide phosphorique un précipité brun rougeâtre. Si, après l'avoir lavé, on dissout ce précipité dans l'*ammoniaque*, on obtient une solution *rouge vert* dicroïque. Lorsque la liqueur est acidulée avec de l'acide phosphorique, il faut laver avec soin le précipité avant de le dissoudre dans l'ammoniaque, car autrement il se précipiterait du phosphotungstate d'ammoniaque qui nuirait à la réaction (*Sonnenschein*).]

c. Recherche des matières albuminoïdes insolubles et de l'azote.

Si l'on a tenté de laver les taches à l'eau bouillante, ou si les matières albuminoïdes ont été rendues insolubles d'une autre manière, les premières ne cèdent naturellement plus rien à l'eau, parce que les matières albuminoïdes s'y trouvent à l'état coagulé. En pareil cas, on traite les taches avec de l'eau additionnée de quelques gouttes de lessive de potasse. La solution obtenue donne alors des troubles ou des précipités avec l'*acide azotique* et avec l'*eau de chlore*. Lorsqu'on traite les taches par une solution alcaline, elles perdent leur couleur, si elles sont dues à du sang. Si on les soumet à l'action de l'acide chlorhydrique, celui-ci prend la couleur de la matière colorante. La solution chlorhydrique, évaporée, laisse un résidu, qui donne avec le *sulfocyanure de potassium* et le *ferrocyanure de potassium* la réaction du fer d'une manière très-nette.

Pour rechercher l'*azote* on traite les taches elles-mêmes ou bien leur solution alcaline par le carbonate de potasse *chimiquement pur*, on évapore à sec et l'on fond dans un tube de verre le résidu parfaitement sec et broyé avec un peu de carbonate de potasse. Dans ce traitement il se forme du *cyanure de potassium*, si les taches sont produites par du sang ou une autre substance azotée. Après le refroidissement, on coupe le tube au-dessus de la masse fondue, on fait tomber celle-ci dans de l'eau contenant un peu de limaille de fer, on chauffe et il se forme du *ferrocyanure de potassium*, on acidifie faiblement la solution filtrée avec de l'acide chlorhydrique et l'on ajoute du *perchlorure de fer*. L'apparition d'une coloration verte et d'un précipité de *bleu de Berlin* indique que la tache examinée renfermait de l'azote.

En faisant cet essai ou les expériences analogues indiquées § 17.B, qui sont aussi applicables à ce cas, il ne faut pas oublier qu'on démontre simplement la présence des matières organiques azotées. Il est du reste indispensable, de même que dans les essais effectués en vue de la recherche du fer, de procéder à des contre-expériences avec des parties du tissu non tachées.

d. Recherche de l'hémoglobine et de l'hématine.

1. Le moyen le plus direct pour la recherche de l'hémoglobine, de même que pour celle de l'hématine, consiste dans l'emploi du *spectroscope*. Voyez §§ 12, 48 et 49.

On procède comme il suit :

Les taches (aussi épaisses que possible), ou les masses sèches enlevées par raclage sur le bois, les métaux ou la pierre, sont mises en digestion avec de l'eau additionnée de quelques gouttes d'ammoniaque ; lorsqu'elles ne cèdent plus rien au liquide, on verse la solution, après l'avoir filtrée, si c'est nécessaire, dans l'*hématinomètre* (fig. 30, p. 38), et maintenant on recherche au spectroscope, d'après le § 48 (p. 106), les deux bandes d'absorption caractéristiques de l'*oxyhémoglobine*. Si les raies se montrent, la question de la présence du sang est résolue d'une manière affirmative. Mais si on ne les observe pas, on exécute le même essai en employant une couche plus épaisse de solution, et dans ce but on verse le liquide dans un large tube d'essai, que l'on place devant la fente du spectroscope. Au lieu d'un tube d'essai, on peut aussi se servir dans cette expérience d'un flacon à parois planes et parallèles comme ceux que l'on emploie fréquemment pour renfermer des parfums. Si malgré cela on n'observe pas encore les bandes d'absorption de l'oxyhémoglobine, on tente la recherche de l'*hématine*.

Dans ce but, on mélange la solution ammoniacale avec de l'*acide acétique cristallisable* (jusqu'à réaction acide), on la verse dans une éprouvette munie d'un bouchon de verre, on ajoute au moins son volume d'éther et l'on agite à plusieurs reprises avec soin. Si l'éther ne se sépare pas bien, on ajoute goutte à goutte de l'acide acétique cristallisable, jusqu'à ce que le précipité qui a pu se former commence à se déposer ou se redissoudre. L'éther se sépare alors avec une coloration rouge-brun caractéristique. Si alors on verse la solution éthérée dans l'*hématinomètre*, ou dans un autre vase de verre à parois planes et parallèles, ou enfin dans un large tube à essai, et si on le place devant la fente du spectroscope, on voit maintenant, si la solution n'est pas trop étendue, les bandes d'absorption caractéristiques de l'*hématine en solution acide*, et notamment une bande très-nette et bien limitée dans le rouge ; devant E, dans le vert, on en aperçoit une autre plus faible, moins nette, plus diffuse, qui même n'est pas du tout visible avec des solutions étendues.

Si intéressantes que soient ces méthodes, leur application pratique pour la reconnaissance des taches de sang est cependant limitée, parce qu'elles ne sont pas suffisamment sensibles pour donner un résultat avec des traces de sang aussi faibles, que celles auxquelles on a affaire dans la plupart des expertises médico-légales. En se servant d'un grand spectroscope (de *Kirchoff-Bunsen*), ainsi que d'un spectre produit par la lumière solaire directe et de dispositions, qui ne sont possibles que dans un cabinet de physique, la sensibilité peut être augmentée dans une certaine mesure ; mais comme

sous nos latitudes nous n'avons pas toujours à notre disposition la lumière solaire directe, l'accroissement de la sensibilité devient souvent tout à fait impossible.

Il est en outre à remarquer, d'après mes propres expériences, qu'avec des taches de sang, datant de quelques semaines, on obtient des solutions qui ne présentent plus les bandes d'absorption de l'oxyhémoglobine, que même, après 8 à 14 jours, celles-ci deviennent faibles ou peu évidentes avec des solutions étendues. On a dit qu'on les obtenait plus nettement et plus sûrement, en traitant les taches, non par l'eau pure ou l'eau ammoniacale, mais par une solution d'iodure de potassium ; je n'ai pu constater l'exactitude de cette assertion.

Nous devons aussi mentionner que les carminates alcalins donnent des bandes d'absorption analogues à celles des solutions d'oxyhémoglobine, mais cette circonstance ne nuit pas à l'exactitude de la méthode, parce que la position de ces bandes dans le spectre est différente ; une expérience de contrôle suffit par conséquent pour lever les doutes.

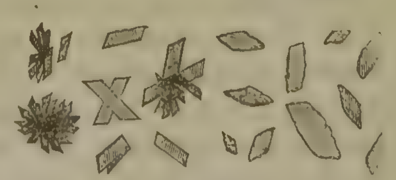
2. *Recherche chimique*. On traite les taches à chaud avec de *l'esprit de vin*, auquel on a ajouté une goutte d'*acide sulfurique*. Si elles sont produites par du sang elles disparaissent peu à peu, tandis que le réactif prend une coloration *rouge* bien évidente. Si l'on évapore la solution rouge, si l'on carbonise et incinère le résidu, il reste une cendre ferrugineuse rouge dont les solutions chlorhydriques donnent toutes les réactions du peroxyde de fer. (Voy. § 37.)

3. On épuise les taches suspectes avec de l'eau faiblement alcaline, et l'on concentre la solution par évaporation au bain-marie. Si ensuite on introduit la solution dans un tube de verre, et si on l'examine par transmission, puis par réflexion, elle paraît rouge dans le premier cas, et verdâtre dans le second. (Voy. *b*, 7, page 412.)

Les essais 2 et 3 sont d'une application très-facile, mais ils n'ont par eux-mêmes aucune valeur décisive ; cependant lorsqu'ils donnent un résultat positif, il est très-probable que l'on a affaire à du sang.

e. — Préparation des cristaux d'hémine.

Le mode de préparation des cristaux d'hémine avec le sang a été exactement décrit dans le § 49 (page 111), auquel nous renvoyons. Avec des taches de sang on obtient ces cristaux de la manière suivante : on traite à chaud par l'acide acétique cristallisable, les taches suspectes avec le tissu sur lequel elles se trouvent, ou, suivant les circonstances, leur extrait aqueux évaporé à sec, et l'on concentre au bain-marie, à une douce chaleur, la solution ainsi obtenue, après y avoir ajouté une trace de sel marin (un grain imperceptible est suffisant). Si la quantité de sang n'est pas trop faible, les


Fig. 125. — Cristaux d'hémine.

cristaux d'hémine (fig. 123) se séparent pendant le refroidissement, mais dans tous les cas en concentrant presque jusqu'à siccité. Relativement aux caractères microscopiques et aux réactions microchimiques de ces cristaux, nous renvoyons au § 49, page 111.

Si l'on n'a pas trouvé de cristaux d'hémine, on arrose le résidu avec de l'eau et l'on filtre sur un filtre aussi petit que possible : l'hémine étant insoluble dans l'eau reste sur ce dernier. On arrose le résidu sur le filtre avec une goutte de lessive de soude étendue et un peu d'eau, et l'hémine se dissout très-facilement en donnant un liquide verdâtre en couche mince, rouge en couche épaisse. La solution, évaporée et calcinée, laisse une cendre dont la solution chlorhydrique donne les réactions du peroxyde de fer (*Hoppe-Seyler*).

Cet essai est aussi élégant que sensible, et pour cette raison il est destiné à être de beaucoup le plus employé dans les expertises médico-légales. Mais il exige un *bon* microscope et un grossissement *d'au moins* 300 fois, parce que avec de faibles traces de sang les cristaux sont extrêmement petits; il réclame, en outre, une grande habitude dans le maniement du microscope. Il indique d'une manière positive la présence du sang, parce que aucune autre substance que l'hématine ne peut donner de pareils cristaux. Des tissus teints avec l'indigo, traités par l'acide acétique, donnent bien aussi des cristaux, mais ceux-ci sont colorés en bleu, et leur forme est tout à fait différente.

La préparation des cristaux d'hémine ne réussit pas lorsque le sang adhère à des matières qui forment, avec l'hématine, des combinaisons insolubles dans l'eau, et on ne peut pas non plus en obtenir avec le sang putréfié, tandis que l'âge du sang *desséché* frais est indifférent pour la réussite de l'expérience.

Lorsque les taches ou les traces de sang à examiner sont en quantité assez faible pour ne pas pouvoir suffire à l'exécution de plusieurs expériences, il est bon de procéder tout d'abord à la préparation des cristaux d'hémine.

Toutes ces méthodes doivent nécessairement subir certaines modifications lorsque les taches se trouvent sur du bois, un métal, de la pierre, etc., elles ne sont même pas toutes applicables aux différents cas qui peuvent se présenter. Il appartient aux traités de chimie légale d'indiquer et de décrire avec détails ces modifications, et même après avoir consulté ces ouvrages, l'expérimentateur aura encore beaucoup à faire par lui-même.

Nous voulons seulement rappeler ici que la *rouille* renferme toujours de l'ammoniaque, et que par conséquent on ne peut tirer aucune conclusion lorsque des taches suspectes qui se trouvent sur du fer rouillé dégagent de l'ammoniaque quand on les chauffe. Mais, dans ces cas, on peut chauffer avec du potassium ou du sodium la rouille mélangée avec le sang, traiter la masse fondue par l'eau et mélanger la solution aqueuse avec une solution de protoxyde de fer et de l'acide chlorhydrique. S'il y a du sang, il se forme du bleu de Berlin. La rouille seule ainsi traitée, donne un résultat négatif

(*H. Rose*). Si l'on traite par l'eau des taches qui se trouvent sur du fer rouillé, il peut enfin facilement arriver que rien ne se dissolve, parce que l'hématine forme avec le peroxyde de fer une combinaison insoluble. Si par conséquent on obtient avec l'eau un résultat négatif, on fait bouillir avec une lessive de potasse étendue, et l'on procède ensuite comme il a été dit précédemment. Nous devons cependant faire remarquer que la combinaison de l'hématine avec la rouille ne se produit qu'après un contact prolongé.

Pfaff croit avoir découvert dans une solution d'acide arsénieux (1 partie dans 120 d'eau) un moyen pour apprécier l'*âge relatif* des taches du sang. Les taches récentes se dissolvent plus rapidement dans ce liquide que les taches anciennes ; des taches tout à fait fraîches se dissolvent en quelques minutes; environ 15 minutes suffisent pour dissoudre des taches faites depuis 1 ou 2 jours ; une tache qui remonte à 4 ou 6 mois exige de 3 à 4 heures, et 4 à 8 heures lorsqu'elle a plus d'un an de date.

II. — Analyse des liquides nutritifs séreux et des transsudations.

§ 213.

Nous avons déjà indiqué (§ 185) les sécrétions normales et pathologiques que nous rangeons dans ce groupe, et nous nous en occuperons aussi brièvement que possible au point de vue analytique, parce qu'elles se rapprochent beaucoup du sérum ou du plasma sanguin, aussi bien sous le rapport de leurs caractères physiques que de leur composition chimique.

Ce sont des fluides plus ou moins visqueux, jaunes, vert jaune ou rougeâtres, généralement opalescents, d'une saveur légèrement saline et offrant une réaction ordinairement alcaline, rarement neutre. Quelques-uns, comme le chyle, la lymphe, le pus, sont plus ou moins émulsifs; ils contiennent des éléments organisés : cellules à noyaux (globules du chyle, de la lymphe, du pus), vésicules graisseuses, etc. ; d'autres, comme les exsudats séreux pathologiques, sont souvent mélangés avec du sang, du pus, des cellules épithéliales détachées des muqueuses, ils renferment de la cholestérine séparée en cristaux microscopiques, etc.

La consistance de ces liquides est généralement moins épaisse que celle du sérum sanguin, mais lorsqu'ils contiennent de la *mucine* ou de la *paralbumine*, ils deviennent visqueux et filants. Leur poids spécifique est en moyenne plus faible que celui du sérum.

Au point de vue de leur composition chimique, ils ressemblent aussi plus ou moins au sérum et au plasma du sang. Ils renferment des matières albuminoïdes (albumine du sérum, méta et paralbumine, paraglobuline, fibrinogène, myosine, etc.), des matières grasses, de la cholestérine et les sels inorganiques du sang; mais ces derniers se trouvent fréquemment dans des proportions différentes de celles sous lesquelles ils se présentent dans le sang. On peut y rencontrer, indépendamment de petites quantités d'urée,

mais le plus généralement, seulement dans certaines conditions pathologiques et dans les exsudations hydropiques, plusieurs des combinaisons trouvées aussi dans le sang, dans des conditions analogues, telles que la glucose, l'inosite, l'acide lactique, l'acide succinique, les acides et les pigments biliaires, et dans les maladies de foie, la leucine et la tyrosine. Dans les kystes de l'ovaire et dans le liquide de la grenouillette, on rencontre quelquefois aussi de la mucine et des corps analogues aux peptones.

§ 214.

CARACTÈRES CHIMIQUES GÉNÉRAUX DES LIQUIDES SÉREUX.

Au point de vue chimique, ces liquides se comportent soit comme le sérum sanguin, soit comme le plasma. S'ils contiennent, ce qui du reste n'est pas la règle, les deux matières albuminoïdes qui donnent naissance à la fibrine, la paraglobuline et le fibrinogène, ils se coagulent plus ou moins promptement, et le liquide se transforme en une gelée tremblotante, qui au bout d'un long temps se prend en un caillot fibrineux, ou se change en un coagulum formé de petits flocons qui se déposent.

Si les exsudations séreuses ne renferment que la substance fibrinogène, mais pas de substance fibrinoplastique, il ne se produit pas de coagulation, mais celle-ci se manifeste lorsqu'on ajoute au liquide un peu de sang défibriné, ou un autre liquide contenant de la paraglobuline.

§ 215.

ANALYSE QUALITATIVE DES LIQUIDES SÉREUX.

Pour déterminer la nature des *matières albuminoïdes* contenues dans ces liquides, on procède comme il suit, d'après *Hoppe-Seyler* :

1. On mélange une partie du liquide avec 10 ou 20 fois son volume d'eau, on ajoute goutte à goutte de l'acide acétique très-étendu, puis on fait passer un courant continu d'acide carbonique à travers le mélange et on laisse reposer. S'il se forme un précipité floconneux, le liquide renferme une modification de la *globuline* ou d'un *albuminate alcalin*.

2. On sépare le liquide du précipité par décantation et on le chauffe à l'ébullition. L'apparition d'un coagulum indique la présence de l'*albumine du sérum*.

3. On divise en deux parties le précipité obtenu en 1 avec le reste du liquide, et l'on ajoute à une partie quelques gouttes d'une solution concentrée de sel marin; si le précipité se dissout en donnant une solution limpide, le liquide contient de la *myosine* ou des substances analogues fournissant de la fibrine. Si le précipité ne se dissout pas dans la solution de sel marin, il peut être formé de caséine.

A l'autre partie du précipité mélangé avec le reste du liquide (1), on

ajoute de l'eau acidulée avec 1/10 p. 100 d'acide chlorhydrique. Si le précipité se dissout, cela indique également la présence de la *myosine* ou de substances fibrinogènes, ou même de la *caséine*.

4. On mélange une partie du liquide séreux avec quelques gouttes de sang défibriné (obtenu en exprimant un caillot sanguin) on agite et on laisse reposer pendant 24 heures dans un endroit chaud. Si pendant ce temps, il se produit une coagulation, le liquide contient du *fibrinogène*.

5. On dissout dans l'eau, en ajoutant une trace de lessive de soude, une partie du liquide à essayer ou celui obtenu en 1, on ajoute de la sérosité péricardique de bœuf, on agite et laisse reposer pendant un jour. S'il se produit une coagulation, si faible qu'elle soit, le liquide contient de la *substance fibrinoplastique* (paraglobuline).

La présence de la *mucine* et de la *paralbumine* dans les exsudations séreuses peut être déterminée convenablement de la manière suivante :

A une partie du liquide on ajoute de l'*acide acétique*. S'il se forme un précipité insoluble dans un excès d'acide acétique et dans la solution de sel marin, c'est l'indice de la présence de la *mucine*. S'il y a de la *paralbumine*, le précipité produit par une goutte d'acide acétique se redissout avec facilité dans le plus petit excès d'acide acétique. Afin de pousser plus loin la recherche de la paralbumine, on précipite une portion du liquide à essayer avec au moins trois fois son volume d'alcool, on filtre, on dissout le précipité dans l'eau et on laisse reposer. Si le liquide examiné renfermait de la paralbumine, on obtient une solution qui reprend peu à peu une consistance visqueuse (*Hoppe-Seyler*). (Voy. du reste, § 44, *c*).

Les indications nécessaires pour la recherche des autres éléments des liquides séreux, ont déjà été donnés à propos du sang (§ 191) et de chacune de ces substances; il nous suffira donc de renvoyer aux paragraphes correspondants.

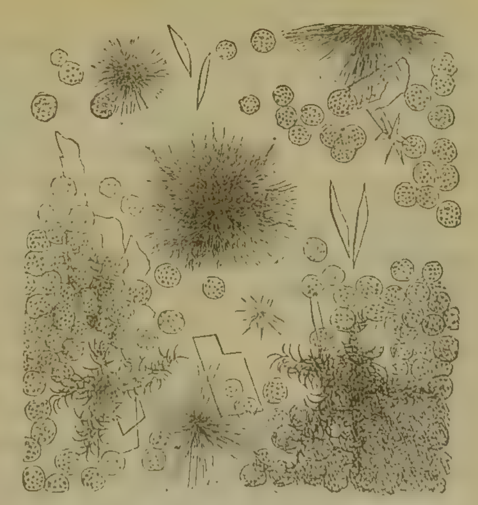


Fig. 124. — Pus devenu acide (on voit, outre les corpuscules de pus un peu gonflés, des cristaux aiguillés d'acides gras et des tables de cholestérine).

L'analyse qualitative du *pus* exige un procédé un peu différent, parce qu'il contient un très-grand nombre d'éléments organisés qui lui sont propres (les *corpuscules du pus*, fig. 124), et pour ce liquide, de même que pour le sang, il faut s'efforcer de séparer les éléments réellement dissous de ceux qui n'y sont que suspendus sous forme de corpuscules. Mais la solution de ce problème rencontre des difficultés analogues à celles qui se présentent pour le sang. Les corpuscules du pus ont une tendance à se précipiter beaucoup plus faible que les globules sanguins, aussi ne se déposent-ils que très-lentement; ils peuvent

cependant être séparés par filtration, bien que avec beaucoup de difficultés. Mais si l'on mélange le pus avec des solutions étendues de sulfate de soude ou d'azotate de baryte, ils se déposent plus rapidement et se laissent plus facilement séparer par le filtre.

Si l'on fait bouillir le sérum du pus limpide et jaunâtre, il se sépare un abondant coagulum d'*albumine de sérum*, mais il contient encore une matière albuminoïde, que l'on peut précipiter du liquide séparé par filtration du coagulum albumineux en y ajoutant beaucoup d'eau et un peu d'acide acétique; cette substance se comporte comme la *myosine* en présence de l'acide chlorhydrique étendu et de la solution de sel marin.

On a trouvé quelquefois dans le sérum du pus de la *chondrine* et de la *gélatine*. Si l'on veut rechercher ces deux combinaisons, on emploie le liquide séparé par filtration de toutes les matières albuminoïdes et l'on procède d'après les §§ 54 et 55.

Les cellules du pus renferment de la *cholestérine*, de la *lécithine*, des *matières grasses* et des *matières albuminoïdes*.

Dans le pus bleu et dans les pièces de pansement colorées en bleu par le pus, se trouve une matière colorante bleue, nommée *pyocyanine*, que l'on extrait de la manière suivante. On épuise avec de l'eau légèrement ammoniacale les pièces de pansement, on agite la solution bleue ou verte obtenue avec du chloroforme, on laisse évaporer la solution chloroformique, on traite de nouveau le résidu par le chloroforme et l'on répète encore une fois ces opérations. On traite maintenant le résidu par l'acide chlorhydrique, qui paraît former une combinaison rouge avec la pyocyanine, on abandonne cette solution à l'évaporation spontanée, on épuise de nouveau le résidu par le chloroforme, qui dissout les substances étrangères et laisse la combinaison chlorhydrique de la pyocyanine. On broie celle-ci sous une couche de chloroforme avec un peu de baryte caustique; la pyocyanine se dissout dans le chloroforme et reste après l'évaporation de celui-ci sous forme de cristaux bleus. On obtient plus rapidement la pyocyanine de la manière suivante : on épuise avec de l'eau les pièces de pansement, puis on agite avec du chloroforme et l'on enlève à ce liquide la matière colorante par de l'eau acidulée avec de l'acide sulfurique, qui rend la dissolution rouge; après neutralisation par le baryte, le liquide redevient bleu et abandonne au chloroforme la pyocyanine, qui cristallise après évaporation du dissolvant. Relativement aux propriétés de ce pigment, nous renverrons au § 128 (page 247).

Abandonné pendant longtemps au contact de l'air, le pus entre quelquefois en *fermentation acide*, il se forme des *acides gras volatils* et *non volatils*, ainsi que de la *leucine* et de la *tyrosine*. Le pus de mauvaise nature se putréfie rapidement et il renferme alors du *carbonate d'ammoniaque*, du *sulfure d'ammonium* et du *phosphate ammoniaco-magnésien*.

Si l'on évapore du pus à siccité, si l'on épuise le résidu par l'éther, puis par l'alcool et si on fait bouillir avec de l'eau, puis, si l'on précipite la solution aqueuse par l'acétate de plomb basique et si l'on épuise par l'alcool

absolu bouillant le précipité plombique décomposé par l'hydrogène sulfuré, il reste après l'évaporation de l'extrait alcoolique des aiguilles microscopiques réunies en boules, qui consistent en un acide encore imparfaitement connu (*acide chlorhodinique*). Cet acide est soluble dans l'eau et dans l'alcool, non volatil, fusible et azoté. Sa solution aqueuse est précipitée par le *sublimé*, l'*azotate de bioxyde de mercure*, le *protochlorure d'étain*, l'*acide tannique* et l'*iode*. L'*eau de chlore* produit dans ses solutions une coloration *rouge rose*.

Le *liquide des échinocoques*, que l'on met ordinairement au nombre des liquides séreux, ne contient pas de substances albuminoïdes, mais de la *glucose*, de l'*inosite* et de l'*acide succinique*.

§ 216.

ANALYSE QUANTITATIVE DES LIQUIDES SÉREUX.

Les éléments des liquides séreux, susceptibles d'être dosés, sont les mêmes que ceux qui se trouvent dans le sérum sanguin et le plasma; leur analyse quantitative s'effectue, par suite, exactement d'après les méthodes qui ont été décrites en détail pour le sérum et le sang, et auxquelles il nous suffit par conséquent de renvoyer le lecteur.

Appendice.

§ 217.

SPERME.

Le sperme est un liquide visqueux, blanchâtre, d'une odeur particulière, qui est gélatineux immédiatement après son éjaculation, mais qui devient ensuite plus fluide. Sa réaction est neutre ou faiblement alcaline. Le sperme contient, comme éléments organisés, les *spermatozoïdes*, les *granulations* ou *cellules séminales*, et des *cellules épithéliales*.

Les éléments chimiques sont : de l'eau, une matière albuminoïde *analogue à la caséine* (spermatine), des *corps organiques phosphorés* (lécithine? protagon?) et les *sels du sang*, dans lesquels dominent des *phosphates alcalino-terreux*.

C'est pour cela que quand le sperme se putréfie il se forme des cristaux abondants de *phosphate ammoniaco-magnésien*.

Mais du sperme frais il se sépare des cristaux microscopiques généralement groupés en étoiles, qui semblent appartenir au système monoclinométrique; ils sont surtout abondants lorsqu'on évapore le liquide séminal, et, d'après leurs réactions, ils sont certainement de nature organique et probablement albuminoïde. Ils ne se dissolvent ni dans l'alcool, ni dans l'éther, mais dans l'eau.

Une analyse quantitative du sperme pourrait être limitée au dosage de

l'eau et des matières solides, on pourrait aussi déterminer les matières grasses et les sels inorganiques, et procéder alors d'après les méthodes généralement en usage pour l'analyse des liquides séreux.

Détermination des taches de sperme dans les expertises médico-légales.

[La détermination des taches de sperme dans les cas de viol, d'attentat à la pudeur, etc., offre une grande importance, car leur constatation fournit une preuve certaine et irrécusable du crime. Le médecin et le chimiste sont fréquemment appelés à résoudre cette question.

Sur le linge blanc, les taches de sperme desséché sont minces, un peu grisâtres, quelquefois presque blanches et d'un jaune citron. Sur les tissus colorés, elles paraissent blanchâtres ; sur les étoffes de laine, elles présentent un reflet un peu brillant. Leur circonférence est onduleuse, à contours irréguliers, mais nettement accusés. Si on les mouille avec de l'eau, elles exhalent parfois l'odeur fade et spécifique du sperme.

Traitées par l'eau, elles se dissolvent en fournissant un liquide gommeux. Ce liquide, préalablement filtré, donne un précipité blanc floconneux avec l'eau de chlore, l'alcool, le sublimé, l'acétate et le sous-acétate de plomb, mais il n'est pas coagulé par la chaleur. D'après *Lassaigne*, le plombate de potasse ne colore pas à 20° les taches spermatiques en jaune fauve ou jaune soufre, comme cela a lieu pour les taches dues à l'albumine. En outre, suivant le même chimiste, elles sont colorées en gris bleuâtre par le tartrate cupro-potassique, en jaune pâle par le sulfate ferrique, en gris pâle par l'azotate d'argent, en gris bleuâtre pâle par le sulfate de cuivre, en jaune pâle par l'acide azotique, etc. Mais toutes ces réactions ne sont pas assez sensibles pour permettre de tirer une conclusion certaine, et les taches produites par les différents mucus donnent aussi lieu à des réactions semblables. La constatation de la présence de spermatozoïdes, par l'examen microscopique, peut donc seule fournir des indications positives.

Les *spermatozoïdes* (spermatozoaires, animalcules spermatiques) se présentent au microscope sous forme de filaments vibratiles étroits, d'une longueur de $0^{mm},040$ à $0^{mm},045$; une de leurs extrémités se termine par un renflement ou tête ovale, ronde ou pyriforme (voy. la fig. 87, p. 271), offrant un contour double, qu'à un grossissement de 900 diamètres, on peut voir se continuer dans la partie la plus ténue de l'animalcule. L'eau, les solutions sucrées ou salines, l'urine, la salive et les différents mucus ne les altèrent pas. Ils conservent leurs mouvements pendant un certain temps, pourvu qu'ils soient placés dans un endroit chaud et humide. Pour constater la présence des spermatozoïdes, voici comment il convient de procéder, d'après *Ch. Robin :*

Sur le linge on découpe une bande large de un centimètre et assez longue pour que ses deux extrémités dépassent la portion tachée ; on plonge l'un des bouts de la bande dans une capsule ou dans un verre de montre contenant de l'eau distillée ou une solution faiblement alcaline. Le tissu s'imbibe par capillarité, ainsi que la tache, qui, au bout d'un temps variable suivant son ancienneté (20 minutes à 2 heures), se gonfle et reprend l'eau qu'elle avait perdue en se desséchant, on enlève alors avec la pointe d'un scalpel une petite partie de la matière déposée sur le linge et on la place sur le porte-objet du microscope. L'examen étant fait à un grossissement de 500 à 600 diamètres, on voit avec la plus grande facilité, si l'on a affaire à une tache de sperme, les spermatozoïdes soit entiers, soit brisés ; ces derniers dans une proportion variable avec l'ancienneté de la tache. En ajoutant à la préparation une

goutte d'acide acétique, qui dissout le mucus, on peut rendre les animalcules plus perceptibles. Les spermatozoïdes brisés, le sont soit près de la tête, soit vers le milieu de la queue; aussi voit-on dans le champ du microscope une masse de ces fragments disséminés. On remarque, en outre, des granulations graisseuses, des globules de mucus sphériques, des corpuscules nommés sympéxions qui proviennent des vésicules séminales, des cristaux de phosphate de magnésie (formés pendant le refroidissement du sperme), et enfin un certain nombre d'autres corps étrangers au sperme (cellules éphithéliales, filaments de coton, de lin, de chanvre, grains irréguliers de poussière, grains d'amidon, etc.)]

§ 218.

SUEUR.

La sueur est un liquide incolore, plus ou moins limpide, d'une odeur particulière, variable dans les différentes parties du corps et d'une saveur salée. Sa réaction est généralement acide; elle devient cependant alcaline après un long contact avec l'air.

Ses éléments chimiques sont : de l'*eau*, des *acides gras volatils*, des traces d'une *matière albuminoïde*, de l'*urée* et les sels inorganiques du sang, dans lesquels dominent les chlorures alcalins.

A l'état pathologique, on aurait trouvé dans la sueur : de l'*acide urique*, de la *glucose* et des *pigments biliaires*.

Relativement à la recherche de ces substances, nous renvoyons aux paragraphes où il est question de celles-ci et à ce qui a été dit à propos de l'analyse qualitative du sang; l'analyse quantitative est effectuée d'après les méthodes usitées pour les liquides séreux.

CHAPITRE IV

ANALYSE DES SUCS DIGESTIFS

§ 219.

Nous comprenons dans ce chapitre la salive, le suc gastrique, le suc pancréatique, la bile et le suc intestinal, auxquels nous rattachons les matières vomies et les excréments considérés au point de vue analytique. L'analyse chimique de ces sécrétions est, en général, encore très-peu avancée ; ce qui tient d'une part à ce que leurs éléments constituants sont imparfaitement caractérisés, et d'autre part à ce que ceux-ci sont peu abondants. La *bile* fait cependant exception, et c'est pour cela que nous nous en occuperons tout d'abord.

I. — Analyse de la bile.

§ 220.

CARACTÈRES PHYSIQUES DE LA BILE.

La couleur de la bile est jaune, verdâtre, même verte (chez les oiseaux), vert-brun (bile du bœuf), enfin brun jaune ou noir de goudron. Elle varie, notamment celle de la bile humaine examinée après la mort, du jaune pâle au noir, et entre ces limites elle passe par toutes les nuances. Sa consistance est aussi très-variable; elle est, en général, visqueuse et filante, et lorsqu'on l'agite elle mousse comme de l'eau de savon ; elle a quelquefois une consistance tout à fait semblable à celle du goudron (dans le cadavre humain), mais elle est aussi parfois très-fluide. D'après cela, le poids spécifique de la bile varie aussi beaucoup ; il serait compris, en moyenne, entre 1,026 et 1,032. Elle a une odeur particulière un peu amère, associée dans la bile du bœuf à une sorte d'odeur aromatique, qui manque dans la bile

humaine. Elle offre une saveur amère forte et persistante, accompagnée dans la bile du bœuf d'un goût aromatique douceâtre; lorsqu'elle est fraîche, elle est *neutre* ou *faiblement alcaline* aux papiers végétaux. Elle ne contient pas d'éléments organisés essentiels; les cellules épithéliales et les granules moléculaires qui s'y déposent après un long repos appartiennent aux membranes qui tapissent les voies biliaires. On trouve quelquefois des sédiments de cholestérine dans la bile humaine. Si l'on abandonne la bile pendant longtemps à elle-même au contact de l'air, elle éprouve une décomposition particulière qui modifie aussi ses caractères physiques : elle prend une couleur sale; il se forme à sa surface des pellicules qui se renouvellent continuellement; son odeur devient pénétrante, sa réaction alcaline et on y trouve au microscope des cristaux de phosphate ammoniaco-magnésien et du phosphate de chaux. A une période plus avancée de la décomposition et à une basse température, la bile en putréfaction devient acide, et il se dépose des sédiments de pigments biliaires et d'acides gras.

§ 221.

ÉLÉMENTS CHIMIQUES DE LA BILE EN GÉNÉRAL.

Les éléments chimiques normaux que l'on trouve généralement dans la bile des différents animaux sont les suivants :

Eau, *acides taurocholique*, *glycocholique*, *hyotaurocholique*, *hyoglycocholique*, *tauroché nocholique* (tous ces acides sont combinés partie avec de la *soude*, partie avec de la *potasse*), *choline*, *pigments biliaires*, *choléstérine*, *graisses* (acide palmitique et glycéride oléique), *savons* (palmitates et oléates alcalins), *acide phosphoglycérique* (*lécithine*), *mucus* (provenant de la vésicule et des canaux biliaires), *sels inorganiques : chlorure de sodium*, *chlorure de potassium*, *phosphate* et *carbonate* (?) *de soude*, *phosphate de chaux*, *phosphate de magnésie*, un peu de *fer*, de *manganèse* et de *silice*.

Comme éléments non constants, on trouve :

Glucose; cette substance a été observée par *Frerichs* et *Stokvis* dans la bile humaine; mais elle ne doit pas être considérée comme un élément constant, et, comme le pense *Cl. Bernard*, il est possible que dans les cas où on l'a rencontrée, elle n'ait pénétré qu'après la mort du foie dans la bile par diffusion; de l'*albumine* aurait été quelquefois trouvée dans la bile des embryons.

Les substances suivantes que, dans certaines circonstances, on rencontre dans la bile, doivent être considérées comme des produits de décomposition des éléments normaux :

Acides choloïdique et *cholalique*, *dyslisine*, *taurine*, *ammoniaque*.

Les produits de la putréfaction de la bile sont les suivants :

Ammoniaque, acide sulfureux, acides gras volatils (acides acétique, valérianique), sulfate de soude, sulfure d'ammonium, phosphate ammoniaco-magnésien, phosphate de chaux.

§ 222.

CONSTITUTION CHIMIQUE DE LA BILE.

Bile de bœuf. — La bile de bœuf non altérée se compose essentiellement de *glycocholate* et de *taurocholate de soude*, par conséquent des sels sodiques de deux acides différents, qui tous deux sont azotés et dont un renferme en outre du soufre. L'acide glycocholique contient les éléments du glycocolle et de l'acide cholalique moins 2 équiv. d'eau; l'acide taurocholique, les éléments de la taurine et de l'acide cholalique, moins 2 équiv. d'eau.

La bile de bœuf renferme en outre de la *choléstérine*, de la *choline*, des *graisses*, des *pigments biliaires* et les *sels inorganiques* mentionnés précédemment.

Bile humaine. — La bile humaine contient du *taurocholate* et du *glycocholate de soude*. Suivant *E. Bischoff*, la proportion du glycocholate de soude l'emporterait sur celle de l'autre sel; d'après les anciennes indications, ce serait le contraire. Elle renferme, du reste, comme la bile de bœuf, de la *choléstérine*, des *graisses*, du *mucus de la vésicule biliaire*, des *pigments biliaires* (de la *bilirubine* surtout), et les mêmes *sels inorganiques* que la bile de bœuf, et fréquemment aussi des traces de *cuivre*.

Bile de porc. — La bile de porc contient de l'*hyoglycocholate de soude* et très-peu d'*hyotaurocholate* de la même base; on y trouve d'ailleurs les mêmes éléments que dans la bile du bœuf et de l'homme. L'acide hyoglycocholique renferme les éléments du glycocolle et de l'acide hyocholalique moins 2 équiv. d'eau; l'acide hyotaurocholique, les éléments de la taurine et de l'acide hyocholalique moins 2 équiv. d'eau. *Strecker* a, en outre, trouvé dans la bile de porc de la *choline*, de l'*acide phosphoglycérique* (provenant de la lécithine? du protagon?) et une *graisse phosphorée*.

Bile de chien. — Celle-ci ne contient que du *taurocholate de soude*, avec les autres éléments que l'on rencontre dans les autres biles. (*Hoppe-Seyler*.)

Bile de mouton. — On y a trouvé du *taurocholate* et du *glycocholate de soude*. Le premier est en quantité prédominante. Les autres éléments sont les mêmes que dans les autres biles.

Bile d'oie. — La bile d'oie contient du *chénotaurocholate de soude*, mais probablement aussi le sel sodique d'un autre acide biliaire, plus un corps blanc, neutre, cristallisant en aiguilles et insoluble dans l'acide chlorhydrique et dans la potasse, et les glycérides d'*acides gras volatils*. On y trouve du reste les mêmes éléments que dans les autres biles. (*Heintz* et *Wislicenus*.)

Bile des poissons. — La bile des poissons (on a analysé la bile d'un *Accipenser*, d'un *Gadus morrhua*, du *Pleuronectes maximus*, de l'*Esox lucius*, de la *Perca fluviatilis*, d'un *Silurus*) ne contient presque rien que des *taurocholates alcalins*; cependant il paraît qu'on y trouve aussi de petites quantités de glycocholates. (*Scherer*, *Schlossberger*.) Comme la bile des

poissons de mer ne renferme pour ainsi dire que de la potasse et presque pas de soude, les acides biliaires doivent y être sous forme de *sels potassiques;* on trouve, au contraire, dans la bile des poissons d'eau douce de la *potasse* et de la *soude*, cette dernière en quantité prédominante; c'est pourquoi il est aussi probable qu'elle contient, à côté du *taurocholate de potasse*, une proportion plus grande de *taurocholate de soude*. (*Stecker.*) Ce mode de diffusion de la potasse et de la soude est remarquable. *Wetherill* a aussi rencontré dans la bile des *chéloniens* (chez l'*Emys geographica* et l'*Emys insculpta*) de la *potasse* et de la *soude*; cette dernière en quantité prédominante, aussi bien chez les tortues d'eau douce (*Emys geographica*) que chez les tortues marines (*Emys insculpta*).

Bile des serpents. — La bile des serpents (on a analysé celle du *Boa anacondo*, du *Python vittatus* et du *Python tigris*) paraît ne contenir que du *taurocholate de soude*, d'après les recherches de *Schlieper* et de *Schlossberger*.

Bile du kanguroo. — D'après les recherches de *Schlossberger*, la bile du kanguroo est une des plus pauvres en soufre, aussi contient-elle peu de *taurocholates;* on n'a pas déterminé si l'autre acide qui s'y rencontre est, comme cela est probable, l'acide glycocholique.

§ 223.

ÉLÉMENTS ANORMAUX QUI SE RENCONTRENT DANS LA BILE DANS CERTAINS ÉTATS PATHOLOGIQUES.

Ce sont : *urée* (après l'extirpation des reins, dans le choléra et la maladie de Bright), *acide lactique* (dans la bile acide), *leucine* et *tyrosine* (dans le typhus), *sang* et *pus*, *sucre* (dans le diabète sucré, d'après *Neukomm*). On trouve de l'*albumine* dans la bile des animaux, à la suite de l'injection dans les veines d'une quantité d'eau suffisante pour que l'urine devienne albumineuse.

D'après les observations recueillies jusqu'à ce jour, les substances suivantes, introduites dans le corps, passent dans la bile au bout d'un temps plus ou moins long : *antimoine*, *arsenic*, *cuivre*, *iodure de potassium*, *ferrocyanure de potassium*, *zinc*. Suivant *Cl. Bernard*, le *sucre* injecté dans les veines, passe dans la bile, et suivant *Mosler*, ce phénomène ne s'observe qu'après l'injection de quantités considérables de sucre dans le sang. Le passage du *sucre de canne* dans la bile est relativement plus facile que celui du *sucre de raisin*.

§ 224.

CARACTÈRES CHIMIQUES GÉNÉRAUX DE LA BILE.

La bile normale, qui est neutre ou très-faiblement alcaline, comme on l'a déjà dit, présente, lorsqu'on l'évapore, un phénomène analogue à celui qu'offre le lait, elle se recouvre d'une pellicule qui se renouvelle constam-

ment à mesure qu'on l'enlève. Si l'on mélange de la bile fraîche avec de l'alcool ou de l'acide acétique, il se sépare un mucus plus ou moins coloré par le pigment biliaire; mais la bile fraîche, excepté celle du porc, débarrassée de mucus au moyen de l'alcool, n'est pas précipitée par l'acide acétique et d'autres acides organiques. La bile dépouillée de mucus dépose, quand on y ajoute de l'acide chlorhydrique ou sulfurique, un corps résineux qui se redissout dans l'eau. Si on mélange la bile avec un peu d'acide sulfurique et si on l'abandonne à elle-même pendant quelque temps à une douce chaleur, la surface du liquide se recouvre de petits cristaux qui paraissent être formés d'acide stéarique et d'acide palmitique (avec la bile de bœuf). Le résidu biliaire, débarrassé de mucus par extraction avec l'alcool, peut être complétement décoloré par le charbon animal, et il donne avec l'éther un précipité emplastique qui, au bout d'un long temps, se transforme en aiguilles blanches groupées en étoiles. Si, au contraire, on évapore à siccité la solution alcoolique, il reste un résidu blanc amorphe, qui est complétement soluble dans l'eau et dans l'alcool, mais qui ne cède à l'éther que peu de graisse et de cholestérine. Lorsqu'il a été desséché à 110 ou 120°, ce résidu se transforme aussi au bout de quelque temps, lorsqu'on l'arrose avec de l'éther, en aiguilles cristallines soyeuses (mélange de *glycocholate* et de *taurocholate de soude*).

Si l'on évapore de la bile de bœuf presque à sec, si l'on épuise le résidu par l'alcool, si l'on filtre, si l'on distille l'alcool et si l'on mélange le résidu avec un lait de chaux, une partie de la matière colorante se précipite; le liquide filtré, généralement peu coloré, mélangé avec de l'acide sulfurique, jusqu'à trouble persistant, se solidifie ordinairement au bout de quelques heures en une bouillie cristalline d'*acide glycocholique*. Mais quelquefois il se dépose un précipité oléo-résineux qui se transforme également après un temps plus ou moins long en cristaux d'acide glycocholique.

Si l'on ajoute à de la bile une solution d'acétate neutre de plomb, il se produit un précipité coloré et visqueux, qui se prend en masse par le repos; il se compose de mucus, de matière colorante et *glycocholate de plomb*. Le liquide filtré a une réaction acide, et il donne avec l'acétate de plomb basique un précipité floconneux de *glycocholate* et de *taurocholate de plomb basique*, qui devient bientôt emplastique; le liquide séparé par filtration de ce précipité donne avec l'ammoniaque un nouveau précipité peu abondant, et il reste en solution une petite portion de la substance organique de la bile.

Toutes les biles analysées jusqu'à présent donnent la réaction de *Pettenkoffer*. (Voy. § 102.)

Si l'on fait bouillir de la bile avec de l'acide chlorhydrique, elle se décompose en *acide choloïdique*, *taurine* et *ammoniaque*, et le premier corps se transforme, après une très-longue ébullition, en une substance résineuse insoluble : la *dyslisine*. Traitée par les alcalis, elle donne de l'*acide cholalique*. Par la putréfaction, on obtient les mêmes produits de décomposition : acide cholalique, acide choloïdique, taurine, et probablement, comme pro-

duit de la décomposition secondaire du glycocolle, de l'ammoniaque. Si la putréfaction est poussée plus loin, le pigment biliaire s'altère et se précipite en partie, et la taurine finit aussi par se décomposer en sulfate de soude et en sulfite ou hyposulfite. Il se forme aussi dans la putréfaction de la bile des acides volatils, de l'acide acétique et de l'acide valérianique notamment. Pendant la vie, dans sa marche à travers le canal intestinal, la bile se décompose en partie en acide choloïdique, dyslysine, taurine et ammoniaque.

La bile de porc, mélangée avec une quantité suffisante de sulfate de soude cristallisé, donne un précipité floconneux d'*hyoglycocholate alcalin*. Le précipité se redissout facilement dans l'eau. Les autres biles ne fournissent pas ce précipité. (*Hoppe-Seyler*.)

Si l'on agite avec du chloroforme la bile humaine ou celle des herbivores, une partie de la cholestérine et de la bilirubine entre en dissolution, et ces corps se séparent en cristaux après l'évaporation de la solution chloroformique.

§ 225.

ANALYSE QUALITATIVE DE LA BILE.

La recherche des éléments normaux de la bile des différents animaux se fait de la même manière que leur préparation, et celle-ci a été décrite dans la première partie de cet ouvrage, à propos de chacun de ces éléments. C'est pourquoi nous nous contenterons d'indiquer les méthodes à suivre pour la recherche des éléments *anormaux* les plus importants.

1. — *Recherche de l'albumine.*

a. La bile, étendue avec de l'eau, si c'est nécessaire, et neutralisée avec de l'acide acétique étendu, est chauffée à l'ébullition ; s'il y a de l'albumine, il se produit un coagulum.

b. On précipite de la bile avec un grand excès d'alcool ; on sépare par le filtre le précipité formé de mucus et de pigment ; on lave avec de l'alcool et on épuise par l'acide acétique concentré, qui laisse le mucus non dissous et dissout l'albumine. On évapore à un petit volume la solution acétique filtrée et on la mélange avec une solution concentrée de sulfate de soude ; si la bile contenait de l'albumine, celle-ci se sépare en flocons blancs. (*Hoppe-Seyler*.)

2. — *Recherche de la glucose.*

La bile est évaporée à consistance sirupeuse, puis mélangée avec un excès d'esprit-de-vin et séparée du précipité par filtration ; le liquide filtré est décoloré par le charbon animal et filtré de nouveau ; l'esprit-de-vin est distillé, et alors on recherche le sucre par la méthode de *Trommer* ou par celle de *Böttcher*. (Voy. § 63.)

3. — *Recherche de l'urée.*

On évapore la bile à sec au bain-marie, on épuise le résidu par l'alcool, et l'on précipite par un grand excès d'éther. On laisse reposer 24 heures, puis on décante le liquide qui surnage le précipité; on distille l'éther au bain-marie et l'on évapore à sec (également au bain-marie). On reprend le résidu par un peu d'eau, on filtre, on évapore à un petit volume, et l'on procède pour le reste comme on l'a dit § 105, page 211.

4. — *Recherche de la leucine et de la tyrosine.*

On évapore la bile à consistance sirupeuse, on mélange avec un excès d'esprit-de-vin, on chauffe, on filtre, on expulse par la chaleur l'esprit-de-vin du liquide filtré, et l'on précipite complètement par l'acétate de plomb basique et l'ammoniaque; on filtre, on lave le précipité à l'eau, on élimine le plomb du liquide filtré par un courant d'hydrogène sulfuré, on sépare par le filtre le sulfate de plomb et l'on évapore à cristallisation. On étudie au microscope et par les moyens chimiques les cristaux séparés. (Voy. §§ 114 et 115.)

5. — *Recherche des acides gras volatils.*

On évapore la bile à consistance sirupeuse, on mélange le résidu avec de l'alcool en excès, on filtre, on distille l'alcool du liquide filtré et l'on fait bouillir pendant 12 heures le liquide aqueux resté comme résidu avec un excès de baryte caustique; on précipite ensuite l'acide cholalique et la baryte en excès par l'acide sulfurique étendu, et l'on soumet le liquide filtré acide à la distillation. Dans le liquide distillé on recherche et on sépare les acides gras volatils, d'après §§ 72, page 148, et 77, page 151.

6. — *Recherche de la taurine.*

La taurine n'est point un élément de la bile fraîche; elle ne prend naissance que par suite de la fermentation de la bile, aux dépens de l'acide taurocholique (Voy. § 98), de sorte qu'elle ne peut se former que dans la fermentation des biles qui renferment cet acide. La recherche de la taurine peut donc indiquer, d'une part, si une bile contenant de l'acide taurocholique est déjà en voie de décomposition, et, d'autre part, si c'est une bile qui renfermait de l'acide taurocholique non décomposé. Pour rechercher ce corps, on procède comme il suit : On évapore la bile au bain-marie, on traite le résidu par l'alcool, on filtre pour séparer le précipité, on élimine par évaporation l'alcool du liquide filtré et l'on mélange avec de l'acide acétique. On filtre pour séparer le précipité d'acide choloïdique ou d'acide cholalique, on évapore le liquide filtré à sec au bain-marie et l'on traite le résidu par l'esprit-de-vin, qui laisse la taurine non dissoute. Les cristaux sont étudiés au microscope et par les moyens chimiques, d'après le § 117.

§ 226.

ANALYSE QUANTITATIVE DE LA BILE.

Comme l'analyse de la bile ne peut, en général, être effectuée qu'après la mort de l'individu, nous devons, avant tout, indiquer comment on doit procéder en pareil cas pour recueillir ce liquide : On sépare la vésicule biliaire du foie, on applique une ligature sur son col, puis on l'ouvre à sa base en faisant une section avec des ciseaux, et on reçoit la bile dans une capsule de porcelaine ou dans une éprouvette; on favorise la sortie du liquide en comprimant doucement la vésicule. On étudie ensuite les caractères physiques et microscopiques; on recherche, si cela paraît nécessaire, les éléments anormaux qu'elle peut renfermer, et l'on procède ensuite à l'analyse quantitative.

1. — *Dosage de l'eau et des matières solides en général.*

Une quantité pesée de bile, environ 15 à 18 grammes, est d'abord évaporée au bain-marie ou au bain de sable dans une capsule de porcelaine exactement pesée, et le résidu est ensuite desséché au bain d'air à 110 ou 120°, jusqu'à ce que, à la suite de plusieurs pesées, il ne diminue plus de poids. On note le poids, on en retranche celui de la capsule, et l'on obtient le poids des matières solides en général, que l'on indique sous ce titre dans le résultat de l'analyse. La perte de poids qu'a éprouvée la bile par l'évaporation et la dessication est égale au poids de l'eau.

2. — *Dosage de la graisse.*

Le résidu complétement sec obtenu en 1 est réduit en une poudre fine dans un mortier chauffé, et une partie est introduite dans un petit ballon exactement pesé ; si maintenant on pèse le ballon avec la poudre, on obtient, en retranchant le poids du vase, celui de la poudre qu'il renferme. On épuise celle-ci par l'éther bouillant, jusqu'à ce qu'une gouttelette du dissolvant, évaporée dans un verre de montre, ne laisse plus de résidu ; on laisse ensuite reposer; on réunit la dernière portion d'éther ajoutée aux premières, et l'on évapore ensemble tous les extraits éthérés dans un gobelet de verre assez haut. Le résidu est égal au poids de la *graisse* et de la *cholestérine*, mais il peut aussi contenir certains produits de décomposition de la bile solubles dans l'éther. C'est pourquoi il faut le traiter par l'alcool étendu et évaporer également l'extrait alcoolique. S'il reste un résidu, il faut le peser, et le retrancher, avant de calculer la graisse, du résidu de l'extrait éthéré.

3. — *Dosage du mucus de la vésicule biliaire.*

Le résidu de la bile dépouillé de la graisse, qui se trouve dans le ballon, est traité par l'esprit-de-vin concentré et bouillant, tant que ce liquide dis-

sout encore quelque chose, l'extrait alcoolique est filtré sur un filtre desséché à 100° et pesé, et enfin le résidu complétement épuisé est porté sur le filtre, puis lavé à l'alcool bouillant, desséché (à 100°) et pesé. En retranchant le poids du filtre, on obtient celui du mucus avec un peu de matière colorante.

4. — *Dosage des acides biliaires.*

On évapore le liquide alcoolique filtré obtenu en 3 dans une capsule de porcelaine pesée et l'on dessèche le résidu au bain d'air à 120°, jusqu'à ce qu'il ne diminue plus de poids. On pèse, et on obtient, en retranchant le poids de la capsule de porcelaine, celui des acides biliaires avec un peu de matière colorante.

5. — *Dosage des sels fixes.*

On emploie pour ce dosage une partie du résidu biliaire obtenu en 1, lorsqu'on a évaporé une quantité suffisante de bile pour obtenir avec une portion de ce résidu une quantité de cendre pondérable et susceptible d'être décomposée en ses éléments. S'il n'en est pas ainsi et si l'on a suffisamment de bile, on en évapore à sec une quantité pesée exprès pour la détermination des sels fixes et, dans les deux cas, on procède à l'incinération du résidu exactement comme on l'a dit pour le sang et l'urine. La séparation des sels solubles des sels insolubles, ainsi que la détermination de chaque sel en particulier, s'effectue de la même manière.

6. — *Dosage du résidu solide, de la mucine, des acides biliaires, de la graisse, de la cholestérine et de la lécithine, d'après Hoppe-Seyler.*

20 ou 30 grammes de bile sont exactement pesés dans une capsule tarée, puis évaporés ; le résidu est desséché à 110°, jusqu'à ce qu'il ne diminue plus de poids, et le résidu solide et l'eau sont trouvés comme en 1.

a. Le résidu est ensuite épuisé par l'alcool *absolu*, la solution obtenue est filtrée sur un filtre desséché à 110° et pesé, la portion non dissoute est portée sur le filtre et lavée avec de l'alcool, jusqu'à ce que ce liquide ne dissolve plus rien. Le résidu insoluble : *mucine* avec un peu de pigment et *sels insolubles*, est desséché sur le filtre à 110° et pesé, et, après soustraction du poids du filtre, on obtient le poids des éléments que l'on vient de nommer.

Si l'on connaît la teneur en cendre du filtre, ou si ce dernier a été fait avec du papier suédois exempt de cendre, on peut incinérer le résidu dans une capsule de platine, et l'on a ainsi le poids des *sels insolubles*.

b. Le liquide filtré alcoolique, réuni avec l'alcool employé pour le lavage, est réduit au bain-marie à un petit volume ; on le verse ensuite dans une éprouvette en ayant soin de faire tomber les dernières portions avec un peu d'alcool, puis on le mélange avec un grand excès d'éther et on laisse reposer

pendant quelques jours, jusqu'à clarification complète. Le dépôt formé pendant ce temps contient les *sels des acides biliaires*, tandis que la cholestérine, la lécithine et la graisse passent dans la solution éthérée.

c. On verse la solution éthérée dans un ballon, on lave une ou deux fois avec de l'éther qu'on réunit ensuite au contenu du ballon, on distille au bain-marie en refroidissant bien, on évapore à sec le résidu dans un petit gobelet de verre pesé, on dessèche dans le vide en présence d'acide sulfurique, jusqu'à poids constant, et l'on obtient ainsi, après soustraction de poids du gobelet de verre, celui de la *choléstérine*, de la *graisse* et de la *lécithine*.

d. Pour séparer la choléstérine de la graisse et de la lécithine, on arrose le résidu daus le gobelet de verre avec une solution de potasse caustique dans l'alcool absolu, on fait bouillir doucement le mélange au bain-marie pendant une couple d'heures et on évapore l'alcool. Sous l'influence de ce traitement, les graisses et la lécithine sont saponifiées, tandis que la choléstérine n'est pas altérée. Le résidu mélangé avec une quantité d'eau pas trop faible, est ensuite agité à plusieurs reprises, dans un flacon bouché, avec de l'éther, qui dissout la choléstérine. Les extraits é hérés réunis sont distillés; lorsque la majeure partie de l'éther a passé à la distillation, on introduit le résidu dans un petit gobelet de verre, on lave le vase avec un peu d'alcool et d'éther, on verse ce liquide dans le gobelet, on évapore ensuite au bain-marie et la choléstérine reste mélangée avec un peu de savon; ce dernier peut être facilement éliminé en lavant le résidu avec un peu d'eau. La choléstérine, alors assez pure, est desséchée à 100° et pesée. En retranchant le poids du gobelet de verre, on obtient celui de la *choléstérine*, et si l'on retranche celle-ci du poids de la lécithine plus la graisse plus la choléstérine déterminées collectivement, on a celui de la *graisse* et de la *lécithine*.

e. Le dépôt des acides biliaires obtenu en *b* par précipitation avec un excès d'éther, est dissous dans un peu d'alcool, la solution est versée complètement dans une petite capsule de porcelaine tarée, puis évaporée au bain-marie, et le résidu est desséché au bain d'air à 110°, jusqu'à ce qu'il ne perde plus de poids. En retranchant le poids de la capsule, on obtient celui des *sels des acides biliaires* (*taurocholates* et *glycocholates alcalins*).

Hoppe-Seyler a indiqué pour la séparation des acides glycocholique et taurocholique une méthode qui, théoriquement, n'est pas à l'abri de toute objection et qui, en outre, est extrêmement compliquée; son exécution rencontre d'ailleurs un grand nombre de difficultés souvent impossibles à surmonter, et avec cela elle donne des résultats peu certains. Elle est basée sur le principe suivant : les acides glycocholique et taurocholique, bouillis avec de la potasse, se décomposent entièrement en acide cholalique, taurine et glycocolle, mais la taurine et l'acide cholalique ne sont pas altérés si l'on continue de chauffer avec la potasse, et l'acide cholalique précipité par l'éther est à peu près insoluble dans l'eau. On détermine au polarimètre la rotation produite par la solution alcoolique des acides biliaires, on évapore à sec, on traite le résidu par une solution de potasse dans un tube de verre, on précipite par l'acide chlorhydrique l'acide cholalique formé, on le transforme en la modifica-

tion cristallisée et soluble dans l'eau en le traitant par l'éther, on lave avec de l'eau, on dissout dans l'alcool, on dessèche et on pèse l'acide cholalique cristallisé. Dans la solution aqueuse contenant de l'acide chlorhydrique, que l'on a séparée par filtration de l'acide cholalique précipité, on dose le *soufre* sous forme de sulfate de baryte, par fusion avec du carbonate de potasse et du salpêtre. Comme le soufre ne provient que de la taurine (de l'acide taurocholique), on connaît ainsi la quantité de l'acide taurocholique et celle de l'acide cholalique qu'il a fourni. Si la quantité de l'acide cholalique ainsi déterminée est plus grande que celle trouvée directement, l'excès correspond à l'acide glycocholique. 100 parties de sulfate de baryte représentent 220,86 parties d'acide taurocholique, 100 parties d'acide taurocholique correspondent à 79,22 parties d'acide cholalique et 100 parties d'acide cholalique représentent 113,98 parties d'acide glycocholique.

L'essai polarimétrique permet de contrôler cette méthode analytique. Si a représente en degrés la rotation observée pour la lumière jaune avec une couche liquide épaisse de 1 décimètre, et m la richesse calculée en acide taurocholique, la teneur n du liquide en acide glycocholique est :

$$\frac{100 \times a - m \times 25.3}{27.6},$$

25°,3 est le pouvoir rotatoire spécifique de l'acide taurocholique combiné à la soude en solution alcoolique, pour la lumière jaune, 27°6 celui de l'acide glycocholique.

§ 227.

DOSAGE DU SOUFRE CONTENU DANS LA BILE.

Comme il est démontré que la bile ne renferme pas ou tout au plus des traces de sulfates, le soufre trouvé dans la cendre de la bile sous forme de sulfates alcalins doit provenir d'éléments organiques sulfurés. Les éléments biliaires sulfurés connus jusqu'à ce jour sont les acides taurocholique, hyotaurocholique (observé seulement dans la bile du porc) et chénotaurocholique (dans la bile de l'oie). A l'exception des biles de porc et d'oie, toutes les autres biles paraissent contenir de l'acide taurocholique avec ou sans acide glycocholique, et ce dernier, comme on le sait (voyez § 97), ne renferme pas de soufre. On peut donc, connaissant la proportion du soufre contenu dans l'extrait alcoolique de la bile, évaluer la quantité d'acide taurocholique contenue dans ce liquide, et aussi celle des acides hyotaurocholique et chénotaurocholique des biles de porc et d'oie, parce qu'on sait combien ces acides renferment de soufre.

Dans ce sens la détermination du soufre de la bile de différents animaux peut avoir quelque valeur et elle peut aussi indiquer notamment si, outre l'acide taurocholique, il y a en même temps de l'acide glycocholique.

On emploie, pour le dosage du soufre, de la bile purifiée, c'est-à-dire dépouillée de mucus, de graisse, de matières colorantes et des sels ; pour purifier la bile on procède comme il suit :

On évapore le liquide au bain-marie, on épuise le résidu avec de l'alcool d'un poids spécifique de 0,83, on décolore le liquide alcoolique filtré par le charbon animal, on filtre de nouveau, on expulse l'alcool au bain-marie, on

mélange le résidu avec un peu d'eau, puis on l'agite dans un flacon bouché avec de l'éther, que l'on renouvelle, jusqu'à ce que celui-ci, évaporé sur un verre de montre, ne laisse plus de résidu graisseux ; on isole la couche aqueuse de l'éther au moyen d'un entonnoir à séparation, on évapore au bain-marie et enfin on dessèche le résidu à 110°, jusqu'à ce qu'il ne perde plus de poids.

Pratique de l'analyse.

Dans une grande capsule d'argent on introduit quelques fragments d'hydrate de potasse complétement exempts d'acide sulfurique[1], on ajoute 1/8 de salpêtre chimiquement pur, ne contenant pas d'acide sulfurique, et l'on fait fondre ensemble les deux corps en ajoutant quelques gouttes d'eau. Après le refroidissement, on ajoute la quantité pesée (environ 0gr,4 à 0gr,6) de la bile purifiée finement pulvérisée et préalablement desséchée avec soin, on fond sur la lampe, on brasse avec une spatule d'argent, et l'on continue la fusion à une haute température, jusqu'à ce que la masse soit devenue blanche et que par conséquent tout le charbon soit brûlé. Si la réaction tarde à se produire, on ajoute encore un peu de salpêtre pulvérisé. On laisse ensuite refroidir, on dissout la masse fondue dans l'eau, on filtre, si c'est nécessaire, sur un tout petit filtre, et avec de l'acide chlorhydrique on sursature, dans un grand gobelet de verre recouvert d'une capsule, la solution qui ne doit pas être trop concentrée, on chauffe et on précipite par le chlorure de baryum, tant qu'il se produit un précipité. Lorsque le précipité de sulfate de baryte s'est déposé, on le porte sur un filtre dont on connait la teneur en cendres, et on le lave à l'eau bouillante d'abord par décantation, puis sur le filtre lui-même jusqu'à ce qu'une goutte de l'eau de lavage, évaporée sur une lame de platine, ne laisse plus de résidu. On le dessèche alors sur le filtre, on le fait tomber aussi complétement que possible dans un creuset de platine, et, en frottant avec précaution, on cherche à détacher les particules adhérentes au filtre pour les ajouter dans le creuset ; on chauffe au rouge le précipité en tenant le vase couvert, on brûle complétement le filtre sur le couvercle, on réunit la cendre au précipité, on calcine de nouveau, on laisse refroidir et l'on pèse. On verse ensuite quelques gouttes d'acide chlorhydrique dans le creuset, on ajoute de l'eau bouillante, on agite avec une baguette de verre, on lave celle-ci, ou l'on chauffe encore doucement pendant quelques instants. On verse le liquide presque clair sur un petit filtre et l'on essaye le liquide filtré par l'acide sulfurique. S'il se produit un trouble ou un précipité, on lave encore le précipité à l'eau bouillante, jusqu'à ce que l'eau de lavage ne soit plus troublée par l'acide sulfurique. On dessèche le précipité contenu dans le creuset, ainsi que le petit filtre, on brûle celui-ci sur le couvercle, enfin on calcine et l'on pèse.

[1] Pour préparer de la potasse caustique exempte d'acide sulfurique, on arrose la potasse caustique ordinaire avec de l'alcool, on évapore à sec dans une capsule d'argent la couche liquide supérieure, la solution alcoolique de l'hydrate de potasse, et l'on fond le résidu.

En retranchant le poids du creuset et de la cendre du filtre, on obtient celui du sulfate de baryte, qui sert à calculer le soufre. 116,5 parties en poids de sulfate de baryte correspondent à 16 parties en poids de soufre.

Relativement aux règles à suivre pour rassembler et laver le précipité, ainsi que pour le calciner et brûler le filtre, voyez *Fresenius*, *Analyse quantitative*, §§ 101, 1, *a* et 852, I, 1.

Si l'on emploie pour le dosage du soufre les acides biliaires obtenus d'après *Hoppe-Seyler* (§ 226, *e*) et desséchés à 110° jusqu'à poids constant, on peut, avec la quantité de soufre trouvée, calculer avec une certitude encore plus grande la teneur en acide taurocholique, et déduire de celui-ci, par différence, la proportion de l'acide glycocholique.

II. — Analyse de la salive.

§ 228.

La *salive* dite *mixte*, ou le liquide que l'on désigne simplement sous le nom de salive dans le langage ordinaire, est un mélange de différentes sécrétions : elle se compose d'une part du produit des glandes salivaires proprement dites, des glandes sous-maxillaires, sublinguales et parotides, et d'autre part de celui des petites glandes de la muqueuse buccale.

Caractères physiques de la salive mixte de l'homme. — Elle se présente sous l'aspect d'un liquide bleuâtre, un peu filant, dont le poids spécifique paraît osciller entre 1,004 et 1,006. Sa réaction est fréquemment alcaline, on l'a cependant trouvée acide dans certaines conditions pathologiques. Par le repos elle dépose un sédiment qui se compose de ses éléments organisés : *cellules épithéliales pavimenteuses* et *corpuscules salivaires.* (Voy. *Funke*, Atlas, pl. XIV, fig. 1.)

Les *salives sous-maxillaire* et *sublinguale* offrent des caractères physiques analogues, seulement la dernière est très-visqueuse et très-filante, presque aussi gluante que de la colle, tandis que la *salive parotidienne* est plus fluide et non filante. Toutes ces sécrétions ont une réaction alcaline dans les conditions normales.

§ 229.

ÉLÉMENTS NORMAUX CONSTANTS DE LA SALIVE.

La salive contient à l'état normal les éléments suivants : *eau*, *mucine* (dans la salive mixte), *albumine*, un ferment nommé *ptyaline* (voy. § 57, *a*, p. 125), *matières grasses*, *sulfocyanure de potassium* (il paraît manquer dans la salive sous-maxillaire) et *sels inorganiques*, tels que chlorure de sodium, chlorure de potassium, sulfate de potasse, phosphates alcalins et alcalino-terreux, et phosphate de fer.

Dans la *salive parotidienne* du cheval on trouve en outre : *urée*, *potasse*, *soude* et *chaux* combinées à l'*acide carbonique* et une substance organique

azotée *analogue à la paraglobuline* ainsi qu'un *acide gras volatil* uni à la potasse. La salive parotidienne ne contient pas de mucine, c'est pourquoi elle ne présente pas une consistance visqueuse.

§ 230.

ÉLÉMENTS NON CONSTANTS DE LA SALIVE.

Les corps suivants doivent être considérés comme tels : *urée*, *glucose*, *pigment biliaire*, *acide lactique*, *leucine*.

A l'exception de l'urée, ces éléments n'ont été trouvés que dans des conditions pathologiques, où leur présence a été déduite de réactions plus ou moins probantes.

Les substances suivantes, introduites dans l'organisme, passent dans la salive au bout d'un temps plus ou moins long :

Iodures métalliques et *iode libre*, ce dernier se retrouve sous forme d'iodure alcalin, *brome* et *bromures alcalins*, *mercure* (dans la salivation à la suite de l'usage des mercuriaux et dans la cachexie mercurielle).

§ 231.

CARACTÈRES CHIMIQUES GÉNÉRAUX DE LA SALIVE.

A la température d'ébullition de l'eau, la salive devient trouble, et avec la salive parotidienne le trouble produit par l'ébullition ne disparaît pas lorsqu'on ajoute de l'acide azotique.

La salive sous-maxillaire, étendue avec beaucoup d'eau et traitée par un courant d'*acide carbonique*, laisse déposer des flocons d'une *matière albuminoïde*, qui se redissolvent par agitation avec l'air.

Si on chauffe de la salive avec de l'*acide acétique*, il se forme également un trouble floconneux, dû à la séparation d'une matière albuminoïde.

L'*alcool* précipite de la salive des flocons blancs de mucine et de matières albuminoïdes. Le *perchlorure de fer* produit dans la salive une coloration rouge due à la formation de sulfocyanure de fer.

La salive, est en outre précipitée par l'*acide tannique*, les *acétates neutre et basique de plomb*, l'*azotate de protoxyde de mercure* et le *bichlorure de mercure*.

Le ferrocyanure de potassium, l'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique, la potasse, l'ammoniaque et l'alun n'y produisent ni trouble ni précipité.

La salive parotidienne se trouble au contact de l'air comme l'eau de chaux, et elle dépose un sédiment de carbonate calcaire. Outre le carbonate de chaux, il se précipite une matière organique encore peu étudiée.

Si l'on traite à froid, ou mieux encore à 35 ou 40° de l'amidon bouilli avec beaucoup d'eau par la salive (environ 1 partie de salive pour 5 parties d'amidon et d'eau), souvent au bout de quelques minutes, mais dans tous les cas après quelques heures, une partie de l'amidon est transformée en

glucose ; la solution filtrée donne alors toutes les réactions de ce dernier corps. Le glycogène est aussi converti plus ou moins rapidement en sucre par la salive. Exposée pendant longtemps à l'air, la salive perd peu à peu son pouvoir saccharigène.

§ 232.

ANALYSE QUALITATIVE DE LA SALIVE.

Comme la salive ne renferme qu'un petit nombre d'éléments chimiques nettement caractérisés, l'analyse qualitative de cette sécrétion est limitée à la recherche des matières albuminoïdes, du sulfocyanure de potassium, de la ptyaline, des matières grasses et des sels inorganiques ; la marche à suivre pour découvrir ces différents corps se trouve dans le paragraphe précédent et dans la première partie de cet ouvrage, à propos de chacune de ces substances. Il est convenable de rechercher les éléments minéraux dans la cendre, et de suivre pour cela la méthode qui sera indiquée plus loin. (Chap. VII. Analyse de la cendre des substances animales.)

Les iodures et les bromures métalliques peuvent être découverts, sans aucune préparation préliminaire, dans la salive filtrée, et à l'aide des réactifs indiqués pour l'urine (§ 145, 1 et 2) ; pour découvrir le mercure on peut se servir du procédé qui a été décrit avec détails pour la recherche de ce métal dans l'urine (§ 145, 3).

L'urée, la glucose, les pigments biliaires, l'acide lactique et la leucine sont recherchés d'après les méthodes indiquées pour les liquides séreux.

§ 233.

ANALYSE QUANTITATIVE DE LA SALIVE.

L'analyse quantitative de la salive est limitée, par la nature elle-même du liquide, à la détermination de l'eau, des matières solides en général et des sels inorganiques, des cellules épithéliales et de la mucine insoluble, des matières grasses et enfin du sulfocyanure de potassium.

1. *Dosage de l'eau, des matières et des sels inorganiques.*

On effectue ce dosage en procédant exactement comme pour les liquides séreux : on évapore à sec une quantité pesée de salive et on pèse le résidu après dessiccation à 110°. Le poids trouvé est égal à celui des matières solides en général, la perte de poids représente le poids de l'eau. Si l'on incinère le résidu et si l'on pèse la cendre, on obtient le poids total des sels fixes. On peut essayer de séparer ceux-ci d'après la méthode qui a été indiquée pour le sérum sanguin.

2. *Dosage des cellules épithéliales et de la mucine insoluble.*

On évapore presque à sec au bain-marie une quantité pesée de salive; on ajoute quelques gouttes d'acide acétique, qui rend la mucine insoluble, et sur un filtre desséché à 110° et pesé on rassemble celle-ci avec les cellules épithéliales, que ce traitement a également laissées non dissoutes; on lave avec un peu d'eau (en employant la pompe aérohydrique ou l'appareil à deux flacons, figure 2), on dessèche à 110° et l'on pèse. En retranchant le poids du filtre, on obtient celui des cellules épithéliales et de la mucine.

3. *Dosage du sulfocyanure de potassium.*

On filtre une quantité pesée de salive aussi grande que possible, ce que l'on peut faire sans difficulté en se servant de la pompe aérohydrique ou de l'appareil à deux flacons. On lave le résidu resté sur le filtre avec un peu d'eau, on évapore à sec au bain-marie le liquide filtré et l'eau de lavage, on épuise le résidu par l'alcool, on évapore également l'extrait alcoolique et l'on redissout le résidu dans l'eau.

On verse la solution alcoolique dans un grand gobelet de verre, on ajoute du chlorate de potasse en petits cristaux, on chauffe à l'ébullition et l'on mélange le liquide bouillant avec de l'acide chlorhydrique; tout le soufre du sulfocyanure de potassium est ainsi transformé en acide sulfurique. On continue de chauffer, jusqu'à ce que le liquide ne sente plus le chlore, on filtre, si c'est nécessaire, on précipite par le chlorure de baryum et l'on procède à la détermination du sulfate de baryte exactement comme on l'a dit précédemment (§ 227).

100 parties de sulfate de baryte correspondent à :

2,51 parties de sulfocyanogène,
4,91 — de sulfocyanure de potassium,
3,51 — de sulfocyanure de sodium.

Le traitement du résidu de la salive par l'alcool, l'évaporation de la solution alcoolique et la dissolution de l'extrait *alcoolique* dans l'eau ont pour but de séparer les sulfates, qui sont insolubles dans l'alcool. Pour la même raison les cellules épithéliales *sulfurées* doivent aussi être éliminées.

L'analyse du *mucus nasal*, du *mucus des bronches*, et du *liquide de la grenouillette* peut être exécutée d'après les mêmes méthodes.

III. — Analyse du suc gastrique.

§ 234.

Caractères physiques. — Le suc gastrique pur, tel qu'on l'obtient en excitant la sécrétion de l'estomac complètement vide par irritation mécanique, est un liquide peu épais, presque incolore, à peine opalescent, d'une saveur

salée fade, un peu acide et d'une odeur acidulée spécifique. Son poids spécifique diffère peu de celui de l'eau, il varie entre 1,001 et 1,010. Sa réaction est *fortement acide ;* il colore en rouge brique persistant le papier de tournesol bleu. Le suc gastrique ne contient pas d'éléments organisés qui lui soient propres ; mais indépendamment de quelques cellules gastriques avec leurs noyaux, il renferme comme éléments organisés microscopiques des corpuscules muqueux, des cellules d'épithélium cylindrique gonflées et à demi-détruites, et des granules moléculaires. Lorsqu'il est concentré, il dévie *à gauche* plus ou moins fortement le plan de polarisation de la lumière.

§ 235.

ÉLÉMENTS CHIMIQUES DU SUC GASTRIQUE.

Si du suc gastrique mixte, mélange de salive, de mucus et de la sécrétion proprement dite des glandes gastriques, nous éliminons les principes qui appartiennent à la salive et au mucus, nous avons à considérer comme éléments caractéristiques de ce liquide et en rapport intime avec sa fonction physiologique :

Une substance organique azotée, soluble dans l'eau, la *pepsine,* le ferment gastrique proprement dit (Voy. § 57, *b*; page 124), les *peptones*, produit de la digestion des aliments ingérés ou des cellules des glandes gastriques elles-mêmes, de l'*acide chlorhydrique* , des *chlorures métalliques* (*chlorure d'ammonium*, *chlorure de calcium*, *chlorure de magnésium*, et *protochlorure de fer*), du *phosphate de chaux* et du *phosphate de magnésie* en petite quantité.

Dans la sécrétion impure, avec des produits de la digestion, on trouve aussi de l'*acide lactique*, de l'*acide butyrique* et de l'*acide acétique* libres.

Les corps suivants doivent être regardés soit comme des éléments *anormaux*, soit comme des élément *accidentels* :

Pigments et *acides biliaires*, — *urée* (dans l'urémie et après la néphrotomie), *carbonate d'ammoniaque* (dans l'urémie et après la néphrotomie) *chlorure d'ammonium* (produit après la néphrotomie par l'action de l'acide chlorhydrique libre de l'estomac sur le carbonate d'ammoniaque), — Parmi les éléments organisés: *Sarcina ventriculi* (dans les maladies de l'estomac).

L'*iodure de potassium*, le *sulfocyanure de potassium*, les *sels de fer*, le *prussiate de potasse* et la *glucose* injectés dans le sang passent dans le suc gastrique.

§ 236.

CARACTÈRES CHIMIQUES GÉNÉRAUX DU SUC GASTRIQUE.

Le suc gastrique n'est pas troublé par l'ébullition. Le *ferrocyanure de potassium* n'y produit aucun changement, il n'est pas non plus précipité

par le *sulfate de cuivre*, le *perchlorure de fer* et l'*alun*. Les *acides minéraux* concentrés ne le troublent pas, mais les *carbonates alcalins* y forment un léger précipité, qui se compose de carbonate de chaux et d'un peu de matière organique.

Le *bichlorure de mercure* donne un précipité dans lequel se trouve une partie de la pepsine.

L'*azotate d'argent* produit un abondant précipité de chlorure d'argent, qui entraîne avec lui un peu de matière organique.

Les *sels de plomb* produisent également des précipités qui contiennent du chlorure de plomb et la majeure partie de la pepsine. Mais en lavant le précipité, celle-ci se redissout presque entièrement.

L'*alcool* donne un précipité, qui se redissout peu à peu dans l'eau, et qui après addition d'une gouttelette d'acide chlorhydrique offre un pouvoir digestif énergique.

Des *fragments de marbre* sont attaqués par le suc gastrique, à cause de la présence d'acide chlorhydrique libre dans ce liquide ; il se dégage des bulles gazeuses d'acide carbonique.

Si l'on distille du suc gastrique, il dégage avec l'eau de l'acide chlorhydrique, et dans le résidu on trouve de nombreux cristaux de sel marin, qui sont disséminés dans une masse sirupeuse contenant ordinairement du lactate de soude.

Le suc gastrique (acide) transforme les matières albuminoïdes coagulées en substances solubles, en *peptones*. Un flocon de fibrine de sang pure se dissout dans le suc gastrique à une température de 20 à 35° en se gonflant légèrement et donnant un liquide opalescent.

§ 237.

ANALYSE QUALITATIVE DU SUC GASTRIQUE.

Afin d'éviter les répétitions, nous renvoyons, relativement à la recherche des éléments normaux, anormaux et accidentels indiqués § 255, à ce qui a été dit dans la première partie de cet ouvrage à propos de chacune de ces substances, ainsi qu'aux indications contenues dans les paragraphes relatifs aux liquides séreux.

§ 238.

ANALYSE QUANTITATIVE DU SUC GASTRIQUE.

Le dosage de l'*eau*, des *matières solides*, et des *sels inorganiques* est exécuté exactement comme il a été dit pour les liquides séreux, la salive, etc. Il en est de même pour la séparation des sels inorganiques. C'est pourquoi nous nous bornerons aux indications suivantes :

1. — *Dosage de l'acide chlorhydrique libre, d'après C. Schmidt.*

On acidifie avec de l'acide azotique une quantité pesée de suc gastrique pur, préalablement filtré, et l'on précipite tout le *chlore* sous forme de chlorure d'argent. On rassemble le précipité sur un filtre dont on connaît la teneur en cendre, on le lave bien d'abord avec de l'eau acidulée à l'acide azotique, puis avec de l'eau pure, on le dessèche jusqu'à ce qu'il commence à fondre et on le pèse. Avec le poids du chlorure d'argent obtenu on calcule celui du chlore.

On réunit le liquide filtré et l'eau de lavage, on précipite l'excès d'argent par l'acide chlorhydrique, on filtre pour séparer le chlorure d'argent, on évapore à siccité le liquide filtré, on carbonise le résidu et l'on dose dans la cendre la chaux, la magnésie, la potasse, la soude, l'acide sulfurique et l'acide phosphorique, d'après les règles de la chimie analytique.

On emploie une autre partie du suc gastrique pour le dosage de l'ammoniaque et l'on se sert dans ce but de la méthode décrite pour l'urine § 163, *b*. On combine ensuite les acides sulfurique et phosphorique trouvés à la potasse, à la soude, à la chaux, etc., et le reste au chlore, et l'on obtient ainsi constamment un excès de chlore que l'on transforme par le calcul en *acide chlorhydrique libre.*

Cette méthode très-compliquée suppose une grande habitude dans la pratique des analyses quantitatives, que l'on ne rencontre que chez le chimiste de profession, aussi ne donne-t-elle de bons résultats que lorsqu'elle est appliquée par ce dernier. Du reste, comme la présence de l'acide chlorhydrique libre dans le suc gastrique a été déterminée une fois pour toutes par cette voie, et que la teneur de ce liquide en acide chlorhydrique est très-variable et sous la dépendance de nombreuses conditions imparfaitement connues, son dosage n'offre pas une valeur pratique particulière, et nous n'avons décrit la méthode, sans entrer dans tous ses détails, que pour mettre en évidence les hypothèses sur lesquelles elle repose.

2. — *Détermination du degré d'acidité du suc gastrique.*

Cette détermination s'effectue par la méthode des volumes à l'aide d'une solution de soude titrée très-étendue, et l'on procède exactement comme on l'a dit dit à propos de l'urine, dans le § 157, auquel nous renvoyons.

IV. — Analyse du suc pancréatique.

§ 239.

Caractères physiques. — La sécrétion pure du pancréas, telle qu'on l'obtient en établissant une fistule *temporaire* ou *permanente* sur le canal excréteur de cette glande, offre des propriétés différentes suivant son mode

d'extraction. Le suc pancréatique des fistules *temporaires* est un liquide limpide, visqueux, filant, incolore et inodore; il a une réaction alcaline intense, une saveur saline fade et par le refroidissement il laisse déposer une masse gélatineuse. La sécrétion des fistules *permanentes* est, au contraire, plus fluide, d'un poids spécifique moindre et elle mousse par l'agitation. Elle ne laisse pas déposer de gelée en se refroidissant. Le suc pancréatique ne contient pas d'éléments organisés particuliers.

§ 240.

ÉLÉMENTS CHIMIQUES DU SUC PANCRÉATIQUE.

Les éléments chimiques trouvés dans le suc pancréatique sont, indépendamment de l'*eau* : de l'*albumine*, une *matière albuminoïde analogue à la caséine* et précipitable par l'acide acétique, des *ferments* imparfaitement connus, dont l'un transforme les matières albuminoïdes en peptones, l'autre l'amidon en sucre, tandis qu'un troisième décompose les graisses en glycérine et en acides gras (voyez § 57, *c* et *d*, page 125), de la *leucine* et de la *tyrosine* (même dans la sécrétion fraiche), des *graisses* et des sels à acides gras, enfin des sels inorganiques : *chlorure de sodium*, *phosphates* et *sulfates alcalins*, *carbonate de soude*, *phosphate de chaux* et *phosphate de magnésie*, *carbonate de chaux* et un peu de *phosphate de fer*.

On a trouvé une fois de l'*urée* dans le suc pancréatique d'un ictérique, qui avait été extrait du canal excréteur fortement dilaté.

L'*iodure de potassium* introduit dans l'organisme passe assez rapidement dans le suc pancréatique.

§ 241.

CARACTÈRES CHIMIQUES GÉNÉRAUX DU SUC PANCRÉATIQUE.

Refroidi au-dessous de 0°, le suc pancréatique des fistules temporaires se transforme en une gelée transparente, dans laquelle se trouve la majeure partie de l'albumine coagulable ; lorsqu'on chauffe le suc pancréatique à 72°, cette albumine se sépare sous forme d'un coagulum floconneux ou d'une masse compacte. Le liquide séparé par filtration du coagulum albumineux a une réaction fortement alcaline et il contient encore des matières albuminoïdes précipitables par l'acide acétique. Les *acides sulfurique*, *azotique*, *chlorhydrique*, *métaphosphorique* et *acétique* précipitent le suc pancréatique ; les *sels* métalliques, le *chlore*, le *brome* et l'*iode*, l'*acide iodhydrique*, l'*acide tannique* et l'*alcool* produisent le même effet.

Le précipité occasionné par l'*acide azotique* se colore au bout de peu de temps en jaune, puis en orange. L'ammoniaque, la potasse et les carbonates alcalins empêchent la coagulation par la chaleur.

L'acide lactique, l'acide sulfureux, l'acide chlorhydrique très-étendu et l'acide phosphorique tribasique ne donnent lieu à aucun changement.

Le suc pancréatique exposé au contact de l'air à la température ordinaire se décompose rapidement : il se trouble et renferme alors une grande quantité de leucine et de tyrosine. Lorsque la décomposition ne fait que commencer, l'*eau de chlore* le colore en *rose* ou *rouge vineux*. Quand l'altération est plus avancée, cette réaction ne se produit pas, mais le réactif de *Millon* donne lieu à une coloration analogue. Le suc pancréatique décomposé ne se coagule plus par la chaleur et il perd sa viscosité.

Le suc pancréatique, agité avec des graisses fluides ou facilement fusibles, les émulsionne très-facilement et complétement. Le microscope montre que la matière grasse se trouve dans un état de division extrême et même au bout de plusieurs jours le liquide ne laisse séparer aucune couche huileuse.

Si l'on chauffe à 35° avec des graisses neutres (avec de l'huile d'olive, par exemple) du suc pancréatique frais et fortement alcalin provenant de fistules temporaires, la réaction d'abord fortement alcaline de l'émulsion disparaît rapidement et devient fortement acide, par suite de la décomposition des graisses en glycérine et acides gras libres, sous l'influence d'un ferment imparfaitement connu. Les infusions du pancréas et la glande elle-même agissent de la même manière. La décomposition des graisses est activée par l'ébullition.

Le suc pancréatique des fistules temporaires et permanentes transforme très-rapidement en glucose à la température ordinaire l'amidon brut et cuit.

Enfin, le suc pancréatique des fistules temporaires dissout à la température du corps les matières albuminoïdes (qu'il digère) et les transforme en *peptones*, qui par leurs réactions diffèrent un peu des peptones ordinaires. Mais il se forme en même temps de la leucine, de la tyrosine et d'autres produits de décomposition des matières albuminoïdes.

§ 242.

ANALYSE QUALITATIVE ET QUANTITATIVE DU SUC PANCRÉATIQUE.

Les méthodes à l'aide desquelles on a cherché à isoler les différents ferments du suc pancréatique ont déjà été décrites dans la partie générale § 57, *c* et *d*.

Les autres recherches qualitatives, ainsi que l'analyse quantitative du suc pancréatique sont exécutées d'après les procédés employés pour les liquides séreux et décrits §§ 215 et 216, auxquels nous renvoyons.

V. — Analyse du suc intestinal.

§ 243.

Le suc intestinal proprement dit : la sécrétion des glandes de *Lieberkühn* et de *Brunner*, ne peut être extrait que par l'établissement de fistules intes-

tinales et pour cette raison on ne connaît bien que la sécrétion intestinale des animaux, celle du chien principalement. Cependant, par suite des conditions dans lesquelles se fait l'extraction de ce produit, on n'est pas absolument certain de l'avoir parfaitement pur.

Le suc intestinal du chien, tel qu'il a été extrait, est un liquide peu épais, de couleur jaunâtre, offrant une réaction fortement alcaline et faisant effervescence avec les acides.

Parmi ses éléments chimiques on rencontre un peu d'*albumine*, des sels inorganiques, des *carbonates alcalins* notamment, et des matières organiques imparfaitement connues.

[Suivant *Cl. Bernard*, le suc intestianl contient un ferment soluble, qui peut en être extrait par l'alcool avec toutes ses propriétés; ce ferment transforme rapidement le sucre de canne en sucre interverti (mélange de glucose et de lévulose), et on lui a donné le nom de *ferment inversif*.

V. Paschutin a extrait de la muqueuse intestinale du chien deux ferments, dont l'un (analogue au ferment inversif de *Cl. Bernard*) transforme le sucre de canne en sucre interverti, et l'autre l'amidon en sucre. Il a isolé ces ferments en suivant la même méthode que pour la séparation des ferments pancréatiques, en soumettant à la dialyse à travers une paroi d'argile l'extrait aqueux de la muqueuse préparé avec des solutions salines (voyez § 57, page 125). La muqueuse intestinale bien lavée, puis mise en macération pendant quelques jours dans de l'alcool à 95 °/₀ et complétement dépouillée de ce dernier, abandonne au chlorate de potasse le ferment qui agit sur le sucre de canne, tandis que l'azotate et le carbonate de soude enlèvent l'agent transformateur de l'amidon. L'action dissolvante des sulfates de potasse et de soude, du phosphate et du bicarbonate de soude est à peu près égale à celle de l'eau distillée; le sel de Seignette ne dissout aucun des deux ferments].

Dans de pareilles conditions, et comme en outre on n'a pas de renseignements positivement exacts relativement au pouvoir digestif du suc intestinal, on ne peut songer à une analyse qualitative et quantitative exacte de cette sécrétion. Mais si l'on voulait exécuter une pareille analyse, il faudrait avoir recours aux procédés indiqués à propos des liquides séreux.

Appendice.

Analyse chimique des crachats, des matières vomies et des excréments.

§ 244.

L'examen chimique des crachats, des matières vomies et des excréments ne peut comprendre que la recherche ou peut-être aussi la détermination quantitative de quelques-uns de leurs éléments chimiques. Il ne peut être question avec ces substances d'une analyse complète, car elles sont de

nature très-complexe et toujours variable, les éléments qu'elles renferment varient avec les différentes conditions et, abstraction faite des substances qui s'y trouvent à l'état de dissolution, elles sont mélangées avec les éléments organisés les plus variés : portions de tissus, restes d'aliments, etc.; en outre, elles ne constituent pas un objet de recherche pur dans le sens chimique, car dans la plupart des cas il est impossible de séparer ces éléments organisés des substances réellement dissoutes et essentielles. Ces objets sont aussi très-variables même dans leurs caractères physiques extérieurs, leur degré de consistance, etc., de sorte qu'il est impossible de comprendre leur histoire dans un même cadre, et encore moins de songer à une méthode générale pour leur étude chimique. Que l'on se rappelle seulement les caractères des excréments normaux et des selles blanchâtres et opalines des cholériques, du mucus bronchique normal et des crachats des tuberculeux, ou des matières vomies après une indigestion simple et par les malades atteints de catarrhe chronique de l'estomac.

L'examen microscopique de ces matières fournit, dans la plupart des cas, au médecin et au physiologiste, des indications plus importantes que l'analyse chimique; du reste, lorsque celle-ci a un but déterminé, elle ne peut l'atteindre qu'avec le concours de l'analyse microscopique.

Pour ces raisons, nous sommes forcé de ne nous étendre que très-brièvement sur ce sujet, parce que d'une part l'analyse microscopique sort des limites que nous nous sommes imposées et que, d'autre part, les procédés à suivre pour la détermination de chacune des combinaisons qui peuvent se trouver dans ces matières, ont déjà été décrites dans la première partie à propos de ces combinaisons elles-mêmes.

Nous nous bornerons donc à énumérer les éléments microscopiques et chimiques que l'on peut rencontrer dans les crachats, les matières vomies et les excréments, et nous nous contenterons de donner des indications générales sur leur recherche et la marche de l'analyse.

§ 245.

CRACHATS.

Sous le nom de crachats, on comprend, comme on le sait, toutes les matières qui sont rendues par la bouche et qui proviennent des organes respiratoires (cavité buccale, pharynx, trachée et poumons), sans qu'elles aient immédiatement pénétré de l'extérieur dans ces organes.

Le crachat, dans le sens ordinaire, se compose essentiellement de la *sécrétion des muqueuses* des organes que l'on vient de nommer, par conséquent du mucus de la cavité buccale et du pharynx, du mucus de la trachée et du larynx, enfin du mucus bronchique. Il contiendra par suite tous les éléments morphologiques et chimiques du mucus. En outre, de la salive s'y trouve toujours mélangée, bien qu'en petite quantité ; les éléments de cette sécrétion se rencontrent donc aussi dans le crachat. Enfin, souvent

aussi, les crachats contiennent des *débris d'aliments*, de nature très-variée, qui sont rendus en même temps par la bouche.

Dans les processus *pathologiques* des organes d'où proviennent les crachats, le nombre des matières étrangères qui se rencontrent dans ces produits peut encore être considérablement augmenté. Dans ces cas, le crachat peut contenir du sang liquide et coagulé, du pus, des exsudats solides et liquides, des débris du tissu pulmonaire décomposé, des éléments histologiques du larynx ; on peut en outre y trouver des concrétions inorganiques, provenant des poumons, de la trachée, du larynx, de la cavité buccale, des productions parasites et enfin les éléments de pseudoplasmes, qui ont leur siége dans ces organes.

Il résulte de là que l'examen microscopique fera découvrir dans le crachat les éléments morphologiques suivants :

Épithéliums de toutes sortes, *corpuscules de mucus* et *de pus* : corpuscules cytoïdes, *granulations moléculaires*, *cellules à noyau* et *cellules pigmentaires*, *cellulose végétale*, *grains d'amidon*, *fibres musculaires primitives* et autres éléments de débris alimentaires, — *fibrine coagulée*, *vésicules graisseuses*, *globules sanguins*, *débris de tissu pulmonaire décomposé* (fibres pulmonaires), *tissu élastique*, *fibres musculaires lisses*, *formations cellulaires endogènes* et *fibres-cellules* provenant de pseudoplasmes, *concrétions calcaires*, cristaux de *phosphate ammoniaco-magnésien* (trouvés dans les crachats des tuberculeux), de *choléstérine*, d'*hématoïdine* (également dans des crachats des tuberculeux), cristaux d'*acide palmitique* et d'*acide stéarique* (dans les crachats en putréfaction), *champignons* et *infusoires* ; enfin, on aurait aussi observé quelquefois dans les crachats l'*Echinococcus hominis*, de la classe des entozoaires (*Lebert*).

§ 246.

ÉLÉMENTS CHIMIQUES DES CRACHATS.

D'après ce qui précède, on peut en quelque sorte prévoir quels sont les éléments chimiques qui se rencontrent dans les crachats ; on y trouve : de la *mucine*, des *matières albuminoïdes analogues à la myosine*, les éléments du sang : *fibrine*, *hémoglobine*, *albumine*, *hématine*, *graisse*, *acides gras volatils et proprement dits*, substances extractives imparfaitement connues, *sulfocyanure de potassium* et *sels inorganiques*. Les crachats en voie de décomposition putride renferment en outre de l'*ammoniaque*, de l'*hydrogène sulfuré* et quelquefois aussi de la *tyrosine*. Enfin on peut encore trouver dans les crachats des éléments provenant de débris d'aliments. La coloration noirâtre que présentent les crachats est quelquefois occasionnée par des *particules charbonneuses* introduites par inspiration dans les voies respiratoires.

On rencontre quelquefois aussi dans les crachats du *peroxyde de fer* inspiré sous forme de poussière de colcothar (chez les ouvriers employés dans les glaceries et dans les fabriques de baudruche).

Lorsqu'il s'agit de décider si la coloration noirâtre d'un crachat est due à la présence de charbon ou d'un pigment organique, on l'étend avec une lessive de soude et on y fait passer un courant de chlore, qui décolore les pigments organiques et laisse le charbon inaltéré. Si la matière colorante était du peroxyde de fer (ou bien du peroxyde de manganèse, chez les ouvriers employés dans les mines de manganèse), le chlore ne détruirait pas non plus la coloration, mais celle-ci disparaîtrait au contact d'un excès d'acide chlorhydrique aidé de l'action de la chaleur.

A l'exception des éléments du mucus et de la salive nommés précédemment, tous les autres sont accidentels.

La méthode à suivre pour les rechercher a été indiquée dans la première partie.

§ 247.

MATIÈRES VOMIES.

Les matières vomies sont, si c'est possible, de nature encore plus complexe que les crachats; naturellement, elles contiennent non-seulement les sécrétions des glandes gastriques et de la muqueuse de l'estomac, ainsi que les liquides de l'œsophage et du pharynx, mais encore les produits sécrétés dans l'arrière-bouche et la cavité buccale, par conséquent du mucus et du suc gastrique, du mucus des membranes, qui tapissent les voies qu'elles parcourent, de la salive ; on y trouve en outre les sécrétions de la partie supérieure de l'intestin grêle, ainsi que les matières qui y sont versées, comme la bile par exemple, enfin le contenu de l'estomac et d'une partie de l'intestin grêle, avec les produits de la métamorphose des aliments à demi ou entièrement digérés.

Par suite de *processus pathologiques*, elles peuvent en outre contenir du sang liquide et coagulé, des éléments de tissus, des champignons et des infusoires et différentes cellules de pseudoplasmes.

D'après cela, on pourra, en soumettant les matières vomies à l'examen microscopique, y trouver les éléments suivants :

Épithéliums de toutes sortes, *épithélium cylindrique* notamment, *corpuscules cytoïdes*, *granulations moléculaires*, *grains d'amidon*, *cellules végétales* et *vaisseaux*, *grains de chlorophylle*, *vésicules* et *cellules graisseuses*, *fibres musculaires* et *faisceaux musculaires primitifs*, *fibres musculaires lisses*, *fibres de tissu conjonctif*, et *élastique*, *champignons ferments* ordinaires, en outre : *amas de noyaux*, *cellules à noyaux*, *productions cellulaires endogènes de pseudoplasmes*, *cellules pigmentaires*, *globules sanguins*, *fibrine coagulée*, enfin, *Sarcina ventriculi* de *Goodsir*. Cette dernière se trouve le plus souvent, lorsque les aliments ont longtemps séjourné dans l'estomac avant le vomissement, par exemple dans le cancer de l'estomac.

§ 248.

ÉLÉMENTS CHIMIQUES DES MATIÈRES VOMIES.

Ce sont les éléments du *mucus*, du *suc gastrique* et de la *salive*, les principes contenus dans les aliments qui viennent d'être ingérés (ces derniers par conséquent très-variables). On y trouve en outre les produits de la transformation des aliments : *peptones*, *parapeptones*, *dextrine*, *sucre*, *acides gras volatils* (principalement les combinaisons des acides acétique et butyrique), l'*acide lactique*, libre et combiné, quelquefois aussi *acide acétique* et *acide butyrique libres*, — éléments de la bile : *acides* et *pigments biliaires* (vomitus æruginosus), — éléments du sang : *albumine*, *fibrine*, *hémoglobine*, *hématine* (hématémèse), éléments du pus, enfin, *urée* et *carbonate d'ammoniaque* (dans le choléra et dans l'urémie).

On rencontre en outre les sels inorganiques ordinaires, mais surtout les *chlorures métalliques* ordinaires.

Relativement à la recherche de ces substances nous renverrons aux paragraphes où il est question de ces dernières (Première partie).

Après l'ingestion de médicaments, de vomitifs notamment, on trouve aussi ces substances dans les matières vomies, et il en est de même pour les substances toxiques organiques et minérales à la suite des empoisonnements Leur recherche est l'objet de la chimie légale.

§ 249.

EXCRÉMENTS.

De même que les crachats et les matières vomies, les excréments sont de nature extrêmement complexe. Outre la sécrétion de la muqueuse intestinale, qui naturellement s'y rencontre constamment, ils peuvent contenir de très-nombreux éléments organisés accidentels, provenant des aliments, de médicaments et processus pathologiques.

En les examinant au microscope on y rencontre : des cellules épithéliales, et les éléments morphologiques du mucus indiqués précédemment ; dans les diarrhées catarrhales, ces derniers sont souvent en si grande quantité que les selles présentent un aspect laiteux (*chylorrhée*) ; on trouve en outre les éléments organisés des débris d'aliments, tels que cellules végétales et vaisseaux spiraux, grains d'amidon, faisceaux musculaires primitifs, des fragments prismatiques de ceux-ci, ordinairement teints en jaune, des fibres de tissu conjonctif, des vésicules graisseuses et du tissu cellulaire adipeux ; par suite de processus pathologiques ayant leur siége dans l'intestin et sur la muqueuse de celui-ci, les excréments peuvent en outre contenir des éléments des membranes de l'intestin, des exsudats, des globules sanguins et de la fibrine, des productions cellulaires endogènes, etc. On rencontre aussi

fréquemment dans les excréments des infusoires et des champignons, ainsi que des cristaux de phosphate ammoniaco-magnésien.

§ 250.

ÉLÉMENTS CHIMIQUES DES EXCRÉMENTS.

Les excréments solides des individus adultes en santé renferment environ 25 pour 100 de matières solides, dont la majeure partie se compose des résidus insolubles des aliments et de sels insolubles : phosphates terreux.

Dans la portion du résidu solide des excréments soluble dans l'eau, l'esprit-de-vin et l'éther on trouve, mais pas constamment, de petites quantités de *corps albuminoïdes*, des *acides gras volatils* (acides butyrique et acétique), de l'*acide lactique*, du *sucre* quelquefois, de la *taurine* (*Frerichs*), des *acides* et des *pigments biliaires* (seulement lorsque les aliments ont traversé rapidement le canal intestinal, dans la diarrhée, dans la tuberculose, et lorsqu'il se produit une abondante sécrétion de bile), des produits de transformation des acides biliaires, notamment de l'*acide choloïdique* et de la *dyslisine*, de la *graisse* (quelquefois en quantité considérable et en masses ayant la consistance de la palmitine : *selles graisseuses*), de l'*excrétine*, de l'*acide excrétoléique*, de la *stercorine* ou séroline [1], et des *sels solubles*, parmi

[[1] L'excrétine, l'acide excrétoléique et la stercorine sont des produits azotés d'origine encore douteuse.

L'*excrétine*, $C^{78}H^{78}SO^2$, a été découverte par *Marcet* dans les excréments humains seulement. Elle cristallise en aiguilles soyeuses insolubles dans l'eau froide et dans l'eau chaude, et qui au contact de l'eau bouillante se transforment en une masse résineuse, molle et de couleur jaune. Elle est à peine soluble dans l'alcool et l'éther froids, mais elle s'y dissout facilement à chaud; les solutions sont complètement neutres. Elle fond à 92 ou 96° en répandant une odeur aromatique. Elle n'est dissoute ni par les alcalis caustiques, ni par les acides minéraux étendus; l'acide azotique bouillant la décompose en dégageant des vapeurs rouges.

Marcet a obtenu l'excrétine en épuisant les excréments humains par l'alcool bouillant et traitant la solution alcoolique filtrée par un lait de chaux; le précipité brun ainsi produit fut desséché et repris par l'éther, et la solution éthérée laissa déposer des cristaux d'excrétine. — *Hinterberger* extrait l'excrétine en suivant un procédé différent. Il fait chauffer une grande quantité d'excréments frais avec 90 °/₀ d'alcool; la liqueur, filtrée et concentrée, laisse déposer, par le repos, une combinaison magnésienne des acides biliaires. On filtre et au liquide filtré on ajoute un lait de chaux étendu d'eau et on obtient un précipité légèrement brun qui contient l'excrétine. On le lave, on le dessèche et on le reprend par un mélange d'alcool et d'éther. On obtient ainsi l'excrétine brute cristallisée, qui, par recristallisations répétées dans l'alcool à une température inférieure à 0°, peut être obtenue pure. Ce produit ne contiendrait pas de soufre; il serait donc différent de l'excrétine de *Marcet* ($C^{78}H^{78}SO^2$), et il aurait la formule ($C^{40}H^{36}O^2$), qui le rapproche de la cholestérine ($C^{46}H^{44}O$).

Quand on maintient pendant longtemps au-dessous de 0° la solution alcoolique des excréments, il s'en sépare une substance granuleuse verdâtre, qui est l'*acide excrétoléique*; cet acide gras fond à 25 ou 26°, il est insoluble dans l'eau, mais il se dissout à chaud dans l'alcool et dans l'éther.

La *stercorine* de *Boudet* ou la *séroline* de *Flint*, a d'abord été découverte dans le sang, puis dans les excréments. D'après *Flint*, c'est un produit de transformation de la cholestérine; c'est une matière grasse, noire, saponifiable, neutre, inodore, insoluble dans l'eau,

lesquels prédominent des *phosphates alcalins;* on ne rencontre au contraire que des traces de chlorure de sodium et de sulfates solubles, et plus de potasse que de soude. La portion insoluble dans l'eau, l'esprit-de-vin et l'éther renferme, outre les restes d'aliments, des *phosphates terreux* et du *peroxyde de fer.* Dans les selles sanguines et purulentes, on trouve en outre les éléments du sang et du pus.

Après l'usage du *calomel*, les selles renferment ordinairement des acides et des pigments biliaires, et presque constamment du *sulfure de mercure.*

A la suite de l'usage des *préparations de fer* ou des *eaux ferrugineuses*, elles contiennent du *monosulfure de fer*, et de la *quinine*, après l'administration de ce médicament.

Les excréments des enfants à la mamelle sont très-riches en graisse et ils renferment ordinairement des acides et des pigments biliaires.

Les fèces des dysentériques et des cholériques doivent être considérées comme des exsudats des capillaires de l'intestin; celles de la dysenterie sont très-riches en albumine, celles du choléra n'en contiennent au contraire que très-peu, mais elles sont très-riches en sels solubles, surtout en chlorure de sodium. On trouve aussi beaucoup de chlorure de sodium dans les selles typhoïdes, tandis que dans les selles normales il n'y en a pour ainsi dire pas du tout.

Méconium. — On désigne sous ce nom la matière contenue dans l'intestin grêle de l'enfant nouveau-né; le méconium, évacué par l'enfant dans les premiers jours qui suivent sa naissance, constitue une masse vert brun foncé, presque noire, sans odeur, généralement acide, rarement neutre, et offrant au microscope des épithéliums colorés en vert et des corpuscules cytoïdes; on y a trouvé, comme éléments chimiques, de la *graisse*, de la *cholestérine*, des *pigments* et des *acides biliaires.* L'alcool enlève au méconium des matières extractives, visqueuses, qui sont probablement des produits de décomposition de la bile. Parmi les sels inorganiques, on trouve beaucoup de *phosphate de magnésie* et de *phosphate de chaux*, de l'*oxyde de fer* et du *chlorure de sodium*, mais les *sulfates* y font complétement défaut.

Détermination des taches de méconium dans les expertises chimico-légales. — Le chimiste est quelquefois appelé à déterminer si des taches qui se trouvent sur du linge sont produites par du méconium.

Les taches de méconium ont une couleur vert brunâtre, et lorsqu'on

dans l'alcool froid, soluble dans l'alcool chaud. Elle n'est pas attaquée, même à l'ébullition, par les alcalis caustiques. Avec l'acide sulfurique elle donne lieu à une coloration rouge, semblable à celle que produit la cholestérine au contact du même acide. Elle fond à 36° et distille à une haute température.

Pour obtenir la stercorine, on évapore à sec les excréments, on les épuise par l'éther, on évapore la solution éthérée et on dissout le résidu dans l'alcool bouillant; la solution alcoolique est évaporée et l'extrait traité par une solution de potasse caustique (au-dessous de 100°). Toutes les matières grasses saponifiables étant ainsi décomposées, on étend d'eau, on filtre, et on lave. La partie insoluble est desséchée au bain-marie et traitée par l'éther, la solution éthérée est évaporée; le résidu est repris par l'alcool, qui évaporé à son tour, laisse un résidu consistant en stercorine pure.]

froisse le tissu, elles s'en détachent assez facilement. A cause de la viscosité du méconium, elles ne traversent pas le linge ; elles sont inodores, et même après avoir été humectées avec de l'eau elles n'offrent aucune odeur particulière. Mais lorsqu'on les chauffe avec de l'acide sulfurique étendu, il se dégage une odeur très-sensible, différente de celle des excréments humains. — Elles sont en partie solubles dans l'eau froide, avec laquelle elles donnent un liquide visqueux, jaune vert, neutre, difficile à filtrer, et dans lequel sont répandues des masses brunâtres. La solution se coagule par la chaleur, et l'*acide acétique* y produit un trouble qui ne disparaît pas avec un excès de réactif ; avec l'*acide azotique nitreux*, elle donne la réaction des pigments biliaires ; avec le *sucre* et l'*acide sulfurique*, elle fournit avec plus ou moins de netteté, mais jamais tout à fait pure, la réaction de la bile. — Si l'on traite la tache avec de l'eau, puis avec une lessive de potasse concentrée, on obtient une solution jaune brunâtre trouble, qui, chauffée, dégage une odeur analogue à celle de la bile de bœuf. En traitant les taches par l'alcool étendu, on obtient une solution jaune verdâtre, qui est précipitée par l'acétate neutre de plomb. Dans le liquide séparé par filtration du précipité plombique, l'acétate basique de plomb produit un nouveau précipité. — L'éther mis en digestion avec les taches ne se colore pas. L'extrait éthéré, évaporé sur un verre de montre, laisse une graisse incolore.

[En examinant au microscope les taches de méconium, préalablement gonflées dans l'eau, on aperçoit en suspension du mucus, des granules grisâtres et des granules graisseux ; des cellules prismatiques épithéliales de l'intestin légèrement colorées en jaune verdâtre ; des cristaux lamelleux, minces, incolores, transparents, rhomboïdes isolés ou superposés les uns aux autres (cholestérine) ; des grumeaux ou grains ovoïdes ou polyédriques à angles arrondis, parfois globuleux (bilirubine). Ces grumeaux ou grains de matière colorante de la bile sont remarquables par leur belle couleur verte, lorsqu'ils sont vus par transparence. Cette couleur, qui est très-importante pour les déterminer, ne doit point être examinée à la lumière d'une lampe, car alors les grains prennent une teinte violacée ou grise, à reflets violets, qui est moins caractéristique. Leur contour est net, plus pâle que le centre, qui est homogène et quelquefois un peu granuleux. Traités par l'acide nitrique, ils prennent rapidement une teinte rougeâtre, passant bientôt au brun-violet (réaction propre à la matière colorante de la bile)][1].

§ 251.

ANALYSE QUALITATIVE ET QUANTITATIVE DES EXCRÉMENTS.

L'essai qualitatif des excréments, en vue de la recherche de certaines substances, comme les éléments de la bile, l'albumine, les sels solubles, etc., sera, en général, plus important au point de vue médical et pathologique qu'une analyse quantitative, qui ne peut comprendre que la détermination des matières solides, de l'eau, des substances solubles dans l'éther, des extraits alcoolique et aqueux, et des sels fixes.

[1] Voyez *Tardieu. Étude médico-légale sur l'infanticide*, p. 255, pl. II, fig. 6.

L'essai qualitatif de chacune des substances dont la recherche peut être nécessaire, s'effectue d'après les règles données dans la première partie.

Pour rechercher la *quinine* dans les excréments et dans le contenu de l'intestin, on procède comme il suit, d'après *G. Kerner* :

Les excréments sont recueillis séparément de la sécrétion urinaire; après macération dans l'eau chaude, s'ils sont trop consistants, ou immédiatement, si leur consistance est demi-molle, on les mélange avec leur poids de chaux hydratée sèche, fraîchement éteinte; puis on dessèche dans le vide en présence d'acide sulfurique la masse devenue inodore. On réduit celle-ci en poudre fine, on la fait bouillir à plusieurs reprises avec de l'alcool, on précipite l'extrait alcoolique par l'azotate de protoxyde de mercure, on filtre, et dans le liquide filtré on recherche la quinine par *fluorescence*, comme il a été dit pour l'urine (§ 145. 6, page 284).

L'analyse *quantitative* des excréments est effectuée de la manière suivante : pour déterminer l'eau, les substances solides et les autres sels inorganiques, on en évapore à sec une quantité pesée, et on procède ensuite comme il a été dit à propos de l'analyse du sang pour les opérations analogues.

On évapore également à sec une autre portion pesée, et on épuise complètement le résidu par l'éther. Les extraits éthérés, évaporés et pesés donnent le poids des matières grasses et des corps solubles dans l'éther. Le résidu laissé par l'éther est traité de la même manière par l'alcool et par l'eau, et les résidus obtenus par évaporation des extraits alcooliques et aqueux sont indiqués dans le résultat de l'analyse sous le titre d'extrait aqueux et d'extrait alcoolique. Ce qui reste se compose en majeure partie de débris d'aliments insolubles, de mucus devenu insoluble et de sels terreux. En brûlant ce résidu et pesant la cendre, on obtient le poids de celle-ci, dont on peut séparer les éléments d'aprés les règles déjà indiquées à propos du sérum sanguin.

Pour *doser* la *quinine* dans les excréments, on se sert de l'extrait alcoolique obtenu comme on l'a dit à propos de la recherche qualitative et traité par l'azotate de protoxyde de mercure; on précipite cet extrait par l'*acide phosphomolybdique* (l'acide phosphotungstique ne convient pas dans ce cas, parce qu'il donne un précipité avec l'alcool seul), et l'on procède pour le reste suivant les indications fournies précédemment à propos de l'urine (§ 164).

Relativement aux éléments microscopiques des crachats, des matières vomies et des excréments, nous renvoyons à l'Atlas de *Funke*, pl. VII, fig. 3, 4, 5 et 6; pl. XI, fig. 6; pl. XII, fig. 1, 2 et 3.

CHAPITRE V

ANALYSE DES TISSUS

A. — Analyse des os, des dents et des ossifications.

§ 252.

Pour ce qui concerne les caractères histologiques du tissu osseux, ainsi que la division anatomique des os, nous devons renvoyer aux traités d'histologie et d'anatomie. Nous ne nous occuperons ici que de l'étude chimique des os et des tissus qui leur sont chimiquement analogues.

§ 253.

ÉLÉMENTS CHIMIQUES DES OS.

Le tissu osseux se compose de deux parties : l'une organique, l'*osséine* (cartilage osseux) ; l'autre minérale, la *terre osseuse*, constituée par un mélange de sels calcaires et magnésiens.

Mais les os renferment en outre de l'*eau* et de la *graisse*. Ces substances, ainsi que de petites quantités de *matières albuminoïdes*, que l'on a rencontrées dans les os, n'appartiennent pas plus au tissu osseux proprement dit, que les *chlorures* et les *sulfates alcalins* et le *fer*, qui s'y trouvent également; elles doivent être plutôt attribuées aux vaisseaux sanguins des os et aux membranes des cellules et des canalicules des corpuscules osseux, ainsi qu'au contenu des canaux médullaires.

La partie minérale des os, la terre osseuse, se compose de *phosphate de chaux tribasique*, de *phosphate de magnésie tribasique*, de *carbonate de chaux* et de petites quantités de *fluorure de calcium*. Il est douteux que dans certaines circonstances on rencontre aussi, comme l'avancent quelques auteurs, dans les jeunes os notamment, du phosphate de chaux de la formule $(CaO)^2,HO,PhO^5$.

§ 254.

CARACTÈRES CHIMIQUES GÉNÉRAUX DES OS.

Si on suspend des os dans un grand vase rempli avec de l'acide chlorhydrique très-étendu, et si on les abandonne pendant quelque temps à eux-mêmes à une basse température, toute la terre osseuse est à peu près dissoute, et l'osséine reste en conservant la forme de l'os. L'osséine se compose de tissu collagène, et par ébullition avec de l'eau elle se transforme très-rapidement et complétement en *gélatine*. Si l'on traite les os *à chaud* par l'acide chlorhydrique étendu, il se dégage de l'acide carbonique; l'os se fissure de dedans en dehors et commence à se diviser en lamelles fibreuses, que l'on peut détacher suivant la longueur et qui, si elles sont suffisamment minces, possèdent la propriété de polariser la lumière comme les lamelles de mica.

L'osséine, telle qu'on l'obtient en épuisant les os par l'acide chlorhydrique étendu, est, à l'état humide, flexible et élastique, jaunâtre, transparente, mais elle devient dure par dessiccation.

Quand on brûle des os, toute la matière organique se détruit, si l'action de la chaleur se prolonge suffisamment, et il reste la terre osseuse, mélangée avec quelques sels produits par l'acte de la combustion.

§ 255.

ANALYSE QUANTITATIVE DES OS.

On a indiqué pour l'analyse quantitative des os plusieurs méthodes, qui ne peuvent pas être toutes indiquées dans cet ouvrage. Nous ne décrirons donc que la méthode qui est le plus en rapport avec l'état actuel de la science et qui a été employée par *Heintz* dans des recherches très-approfondies et très-exactes.

§ 256.

PRÉPARATION PRÉLIMINAIRE DES OS.

Il faut, autant que possible, ne soumettre à l'analyse que la partie compacte des os, et dans ce but séparer la substance spongieuse à l'aide d'un ciseau bien affilé ou d'un couteau. Les fragments destinés à l'analyse sont ensuite dépouillés avec soin du périoste et de toute la graisse qui y adhère extérieurement; cela fait, on les enveloppe dans une feuille de papier à filtrer et on les concasse sur une enclume à l'aide d'un marteau. On choisit des fragments aussi petits que possible, à peu près de la grosseur d'une lentille, on les met dans un petit sac de linge fin et l'on suspend ce-

lui-ci dans une éprouvette pleine d'eau distillée, de manière à ce qu'il soit complétement immergé. Après un contact de 24 heures, on renouvelle l'eau et on laisse encore macérer pendant le même temps; on change l'eau de nouveau, etc. On exprime ensuite le liquide retenu par les fragments osseux et on dessèche ceux-ci. Ces opérations ont pour but d'enlever autant que possible tous les sels solubles ne faisant pas partie du tissu osseux proprement dit, notamment les phosphates alcalins, qui modifieraient le résultat de l'analyse. Les fragments d'os desséchés sont maintenant chauffés pendant quelque temps à 130 ou 140°, après quoi ils se laissent facilement pulvériser aussi finement que possible dans un mortier d'acier, de manière à pouvoir être tamisés à travers un linge fin. La poudre d'os ainsi obtenue est de nouveau desséchée au bain d'air à 130 ou 140°, jusqu'à ce qu'elle ne diminue plus de poids, et elle peut être alors employée aux différents dosages.

§ 257.

1. — DOSAGE DE L'ACIDE CARBONIQUE.

L'appareil de *Geissler*, représenté par la figure 125, est tout à fait convenable pour le dosage de l'acide carbonique.

Cet appareil, tout en verre, se compose essentiellement des trois parties suivantes :

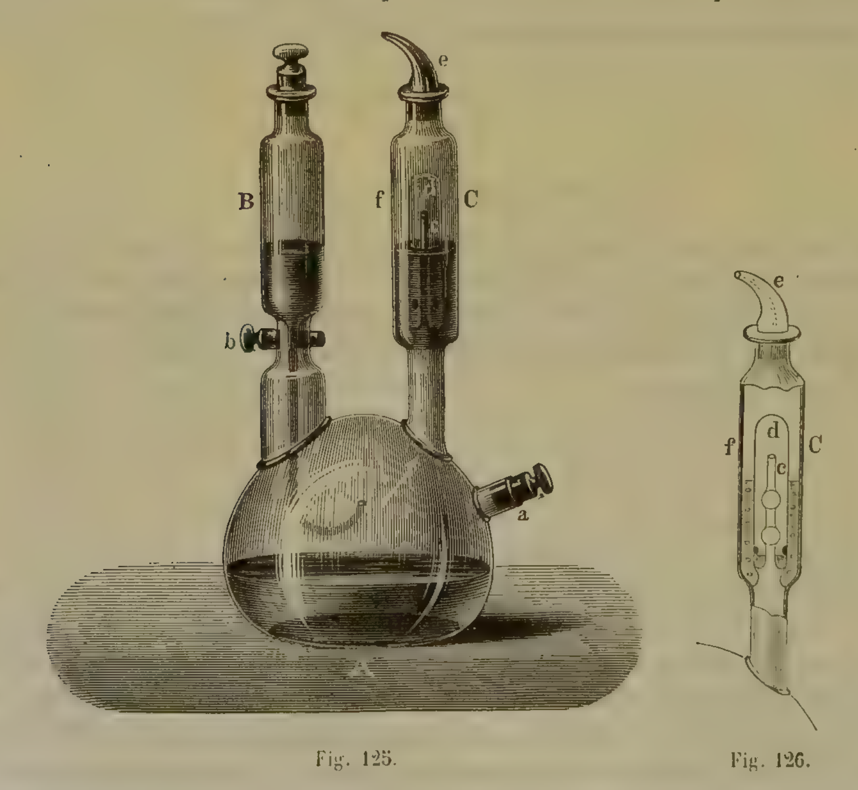


Fig. 125. Fig. 126.

1° un vase hémisphérique A, qui est destiné à recevoir le carbonate à décomposer (la poudre d'os dans le cas qui nous occupe). Ce vase est muni latéralement d'une

tubulure *a*, que l'on peut fermer avec un bouchon de verre et par laquelle on introduit dans le vase A les substances à décomposer et un peu d'eau ; 2° un vase cylindrique B, qui est soudé sur A à la lampe, et qui supérieurement peut être hermétiquement fermé par un bouchon de verre usé à l'éméri ; en *b*, il est muni d'un robinet de verre et dans ce point il porte intérieurement un tube étroit qui fait communiquer le cylindre B avec le vase A ; le tube étroit est en outre recourbé de façon à ce que son orifice inférieur, dirigé par en haut, se trouve à peu près au milieu du vase A. Ce dispositif sert pour recevoir l'acide chlorhydrique ou azotique destiné à la décomposition du carbonate (de la poudre d'os) et que l'on peut faire couler dans le vase A en ouvrant le robinet *b* ; 3° enfin une tubulure C, dans laquelle se trouve le petit tube *c* ouvert supérieurement, pourvu de deux renflements globuleux et communiquant avec le vase A ; le tube *c* est enveloppé par un autre plus large *d*, fermé supérieurement, n'ayant pas de communication avec A et muni inférieurement de deux orifices; enfin l'ouverture supérieure du cylindre C, également soudé à la lampe sur le vase A et sans communication avec lui, est pourvue d'un bouchon de verre recourbé et percé dans toute sa longueur. Cette partie de l'appareil sert pour recevoir l'acide sulfurique concentré destiné à dessécher l'acide carbonique. La figure 126 représente les détails de la tubulure C, dont on a enlevé la paroi antérieure.

Cet appareil est très-léger (il pèse à peu près 40 à 50 grammes), il peut être facilement placé sur le plateau de la balance et il réunit la plupart des avantages de tous les autres appareils employés pour le dosage de l'acide carbonique (voy. *Fresenius*, Analyse quantitative, *F. Mohr*, Analyse chimique à l'aide de liqueurs titrées). Il est surtout convenable pour le dosage de l'acide carbonique dans les carbonates, dont les bases donnent avec l'acide sulfurique des combinaisons difficilement solubles ou insolubles, et il est même préférable à l'appareil (fig. 107, p. 325) employé pour le dosage du sucre par fermentation.

Si l'on emploie cet appareil pour le dosage de l'acide carbonique des os, on procède comme il suit :

Dans le vase A, par la tubulure latérale *a*, on introduit avec un peu d'eau 2 ou 3 grammes de poudre d'os desséchée et pesée ; après avoir fermé le robinet *b*, on verse dans le vase B, à l'aide d'un petit entonnoir, de l'acide chlorhydrique non fumant, mais pas trop étendu, ou de l'acide azotique modérément concentré et exempt d'acide azoteux, puis, en se servant aussi d'un entonnoir, on remplit pas tout à fait à moitié la tubulure C avec de l'acide sulfurique concentré. On met tous les bouchons en place, on essuie bien toute la surface de l'appareil et on en détermine exactement le poids. Cela fait, on le retire de la balance, on ouvre le robinet *b*; on laisse couler un peu d'acide de B dans le vase A et on referme immédiatement le robinet. Le dégagement d'acide carbonique commence aussitôt ; le gaz se rend par le petit tube *c* dans le tube plus large *d*, puis par les trous dont ce dernier est muni, dans l'acide sulfurique contenu dans la tubulure C ; il traverse l'acide sulfurique sous forme de bulles, s'y dessèche et s'échappe dans l'atmosphère par l'orifice du bouchon *e*. Lorsque l'acide carbonique cesse de se dégager, on fait couler une nouvelle portion de l'acide de B dans le vase A, et, si la décomposition n'est pas complète, le dégagement de l'acide carbonique recommence. La décomposition achevée, on chauffe doucement l'appareil au bain de sable pendant quelques minutes, on enlève le bouchon du vase B, on ouvre le robinet, on adapte sur l'extrémité

recourbée du bouchon percé *e* un tube de caoutchouc étroit, et en aspirant par ce tube on fait passer de l'air à travers l'appareil, jusqu'à ce que le gaz aspiré n'ait plus la saveur de l'acide carbonique. Quand l'appareil est complétement refroidi et que le bouchon du vase B a été remis en place et le tube de caoutchouc enlevé, on pèse de nouveau. On trouvera maintenant un poids plus faible qu'avant l'expérience. La perte de poids est égale au poids de l'acide carbonique.

§ 258.

2. — DOSAGE DE LA CHAUX.

Dans une grande capsule de platine, ou à son défaut dans un creuset de même métal, on carbonise, à une chaleur aussi douce que possible, 2 ou 3 grammes de poudre d'os ; on épuise complétement le charbon obtenu avec de l'acide chlorhydrique bouillant, on évapore l'excès d'acide de la solution chlorhydrique, on étend avec un peu d'eau et on précipite par un excès d'ammoniaque. On dissout le précipité obtenu dans aussi peu d'acide acétique que possible, et on mélange la solution acétique avec une solution d'oxalate de potasse, tant qu'il se produit un précipité. On laisse reposer 24 heures, on filtre pour séparer le précipité d'*oxalate de chaux*, on lave celui-ci, on le transforme suivant le procédé ordinaire (voyez *Fresenius*, *Analyse quantitative*) en carbonate de chaux et on pèse. Avec le poids trouvé pour le carbonate de chaux, on calcule celui de la chaux.

Si le précipité obtenu avec l'ammoniaque ne se dissout pas complétement dans l'acide acétique, il faut séparer par le filtre la portion non dissoute, la calciner et la peser. Le produit de la calcination est du *pyrophosphate de chaux*, avec le poids duquel on calcule celui de la chaux qu'il renferme pour l'ajouter à la chaux déjà trouvée, si le résidu insoluble n'est pas en quantité trop faible.

§ 259.

3. — DOSAGE DE LA MAGNÉSIE.

Le liquide séparé par filtration de l'oxalate de chaux contient toute la magnésie combinée à l'acide phosphorique. On le mélange avec un excès d'ammoniaque qui précipite la magnésie sous forme de phosphate ammoniaco-magnésien. On isole celui-ci par le filtre, on le lave avec de l'eau ammoniacale et on le transforme par le procédé ordinaire en pyrophosphate de magnésie (voyez *Fresenius*, *Analyse quantitative*), que l'on pèse. Avec le poids obtenu on calcule la magnésie.

§ 260.

4. — DOSAGE DE L'ACIDE PHOSPHORIQUE.

Le liquide séparé par filtration du phosphate ammoniaco-magnésien est mélangé avec du chlorure d'ammonium, puis avec du sulfate de magnésie et ensuite avec de l'ammoniaque, et le précipité de phosphate ammoniaco-magnésien, après avoir été traité comme en 3, est transformé en pyrophosphate de magnésie et pesé. Avec le poids trouvé on calcule l'acide phosphorique combiné à la chaux.

§ 261.

5. — DOSAGE DE LA SUBSTANCE ORGANIQUE.

On trouve indirectement par différence la quantité de la matière organique. Si l'on veut déterminer quantitativement la graisse de l'os, c'est-à-dire celle que l'on ne peut pas éliminer mécaniquement, on épuise par l'éther une portion pesée de la poudre d'os, et l'on évapore les extraits éthérés. Le résidu est égal au poids de la graisse.

§ 262.

CALCUL DE L'ANALYSE.

Un exemple fera comprendre comment le calcul doit être effectué :

1. $2^{gr},679$ de poudre d'os ont donné $0^{gr},083$ d'*acide carbonique.*

$$2.679 : 0.083 = 100 : x = 3^{gr}.10 \text{ acide carbonique.}$$

2. $2^{gr},535$ de poudre d'os traités d'après § 258, ont donné $1^{gr},695$ de *carbonate de chaux.*

Dans 100 parties de carbonate de chaux il y a 56 de chaux, combien y en a-t-il dans 1,695 ?

$$100 : 56 = 1.695 : x = 0.9492$$
$$2.535 : 0.9492 = 100 : x = 37^{gr}.44 \text{ de chaux.}$$

3. Ces $2^{gr},535$ de poudre d'os ont donné 0,067 de pyrophosphate de magnésie, correspondant à la teneur en magnésie de l'os, et 1,048 de pyrophosphate de magnésie, correspondant à la teneur en acide phosphorique.

Dans 100 parties de pyrophosphate de magnésie, il y a 36,64 parties de magnésie, combien y en a-t-il dans 0,067?

$$100 : 36\ 64 = 0.067 : x = 0.024$$
$$2.535 : 0.024 = 100 : x = 0.94 \text{ de magnésie.}$$

Dans 100 parties de pyrophosphate de magnésie il y a 63,36 d'acide phosphorique, combien y en a-t-il dans 1,048 ?

$$100 : 63.36 = 1.048 : x = 0.664$$
$$2.535 : 0.664 = 100 : x = 26.19 \text{ d'acide phosphorique.}$$

Mais à cet acide phosphorique il faut encore ajouter celui qui était contenu dans la première quantité de pyrophosphate de magnésie (0,067), car il a été obtenu par précipitation de la solution avec l'ammoniaque et décomposition du précipité formé de phosphate ammoniaco-magnésien.

Dans 100 parties de pyrophosphate de magnésie, il y a 63,36 d'acide phosphorique, combien y en a-t-il dans 0,067.

$$100 : 63.36 = 0.067 : x = 0.0424$$
$$2.535 : 0.0424 = 100 : x = 1.68 \text{ d'acide phosphorique.}$$
$$1.68 + 26.19 = 27.87 \text{ d'acide phosphorique.}$$

Nous avons par conséquent dans 100 parties de poudre d'os :

Chaux	37.44
Magnésie	0.94
Acide phosphorique	27.87
Acide carbonique	3.10
Total	69.35

Si nous retranchons 69,35 de 100 parties, il reste 30,65 pour l'osséine, le fluor, etc.

Mais dans le groupement des résultats de l'analyse, il est nécessaire d'inscrire les éléments minéraux, tels qu'ils se trouvent contenus dans l'os, c'est-à-dire les bases combinées avec les acides.

La chaux est combinée à l'acide phosphorique, à l'acide carbonique et au fluor, la magnésie à l'acide phosphorique.

Le phosphate de chaux de la terre osseuse a pour formule $(CaO)^3,PhO^5$, le phosphate de magnésie $(MgO)^3,PhO^5$.

On combine d'abord l'acide carbonique avec de la chaux.

44 parties d'acide carbonique exigent 56 de chaux, combien de chaux exigeront 3,10 d'acide carbonique?

$$44 : 56 = 3.10 : x = 3.95$$
$$3.95 + 3.10 = 7.05 \text{ de carbonate de chaux.}$$

60 parties de magnésie (3 équiv.) exigent 71 d'acide phosphorique (1 équiv.), combien d'acide phosphorique exigeront 0,94 de magnésie?

$$60 : 71 = 0.94 : x = 1.12$$
$$0.94 + 1.12 = 2.06 \text{ de phosphate de magnésie.}$$

La somme totale de l'acide phosphorique s'élève à 27,87, l'acide phosphorique combiné avec la magnésie à 1,12, il reste par conséquent 26,75 pour celui qui est combiné avec la chaux.

71 parties d'acide phosphorique (1 équiv.) exigent 84 de chaux (3 équiv.), combien de chaux exigeront 26,75 d'acide phosphorique?

$$71 : 84 = 26.75 : x = 31.64 \text{ de chaux,}$$
$$31.64 + 26.75 = 58.39 \text{ de phosphate de chaux.}$$

La quantité de la chaux combinée avec l'acide phosphorique s'élève à	31.64
Celle de la chaux combinée avec l'acide carbonique à	3.95
Total	35.59
La quantité totale de la chaux s'élève à	37.44
Si on en retranche	35.59
Il reste	1.85 de chaux,

qui n'est combinée ni à l'acide phosphorique, ni à l'acide carbonique.

Mais cette chaux n'est pas contenue dans les os à l'état caustique, elle est probablement unie avec du fluor, il faut donc aussi la calculer sous forme de fluorure de calcium.

A 28 de chaux (1 équiv.) correspondent 19 de fluor (1 équiv.), combien de fluor correspondront à 1,85 de chaux ?

$$28 : 19 = 1.85 : x = 1.25 \text{ de fluor.}$$

1,85 de chaux représentent 1,17 de calcium ; par conséquent :

$$1.17 \text{ de calcium} + 1.25 \text{ de fluor} = 2.42 \text{ de fluorure de calcium.}$$

La composition centésimale de l'os analysé est donc :

Carbonate de chaux.	7.05
Phosphate de magnésie.	2.08
Phosphate de chaux	58.39
Fluorure de calcium.	2.25
Perte (substance organique).	30.25
	100.00

Si l'on veut opérer très-exactement et, lors du dosage de l'acide phosphorique par la magnésie et l'ammoniaque, se mettre complétement à l'abri d'une perte pouvant résulter de ce que, pendant la carbonisation des os, une partie de l'acide phosphorique a pu se transformer en acide pyrophosphorique, état dans lequel il n'est plus précipité complétement par la magnésie et l'ammoniaque, il faut évaporer dans une capsule de platine la solution chlorhydrique du charbon d'os, afin de chasser l'excès d'acide, sursaturer par le carbonate de soude, évaporer à siccité, et fondre le résidu salin sur une lampe à gaz ou alcool. L'acide pyrophosphorique qui a pu se former est ainsi converti de nouveau en la modification ordinaire de l'acide phosphorique, complétement précipitable par la magnésie et l'ammoniaque. La masse fondue est dissoute dans l'eau et l'acide chlorhydrique et traitée comme précédemment.

B. — Analyse de la chair et des organes glandulaires.

§ 263.

Nous ne nous occuperons ici que des méthodes qui ont pour but la détermination des produits *solubles* de la métamorphose de la matière de ces tissus. La méthode suivie par *Liébig* dans son analyse du liquide musculaire a servi de point de départ et de modèle aux recherches analogues effectuées ultérieurement, et le procédé décrit dans les pages suivantes est aussi basé dans ce qu'il a d'essentiel sur les indications fournies par le savant chimiste.

Quand on veut se livrer à de pareilles recherches, il faut, avant tout, opérer sur des quantités de matière aussi grandes que possible. On ne devrait jamais prendre moins de 10 kilogrammes des tissus à analyser (plus on en prend mieux cela vaut), si l'on ne veut pas être exposé à l'inconvénient de faire un travail pénible sans résultat décisif.

§ 264.

ANALYSE QUALITATIVE DE L'EXTRAIT DE LA CHAIR.

Dans le liquide obtenu par extraction du tissu musculaire avec de l'eau *froide*, on a trouvé jusqu'à présent les éléments suivants : *albumine* soluble, *créatine*, *créatinine*, *hypoxanthine* (sarkine), *xanthine*, *carnine*, *acide urique*, *acide inosique* (pas constamment), *glucose*, *inosite*, *lactates* et *sels d'acides gras volatils*, *chlorures alcalins* et *phosphates alcalins acides*.

Dans la chair du cheval on trouve, en outre, de la *dextrine* (pas constamment), dans la chair des poissons de l'*urée*, de la *taurine*, de l'*acide protique* et de la *scyllite*.

a. — Recherche de la créatine.

On délaye avec de l'eau froide de la chair contenant aussi peu de graisse que possible et finement divisée (à l'aide d'une machine à hacher), on la laisse macérer pendant environ une heure, puis on décante l'eau, on arrose encore une fois la masse avec de nouvelle eau, on laisse encore macérer et on jette le tout sur une toile à filtrer, on réunit la colature avec le premier extrait aqueux, à l'aide d'une presse on exprime avec soin la matière restée sur la toile, et l'on ajoute le liquide ainsi obtenu aux extraits aqueux.

On obtient ainsi un liquide plus ou moins coloré en rougeâtre, trouble et généralement faiblement acide; si par le repos il se forme une couche de graisse à sa surface, on l'enlève mécaniquement. On chauffe ensuite tout le liquide dans une chaudière étamée, en le portant rapidement à l'ébullition, on le retire du feu, on le passe à travers une toile, on exprime bien le coagulum albumineux et l'on filtre sur du papier les liquides réunis. Le liquide filtré ainsi obtenu est clair, peu coloré, et il offre encore une réaction acide.

Afin d'éliminer l'acide libre, on ajoute de l'eau de baryte concentrée, jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de précipité ou de trouble. Le précipité formé renferme du phosphate de baryte et un peu de sulfate de baryte, mais il peut aussi contenir de l'acide urique et de l'hypoxanthine ; on le sépare par le filtre et on le met de côté pour le soumettre à un examen ultérieur. Dans le liquide filtré on fait passer un courant rapide d'acide carbonique, on chauffe à l'ébullition pour précipiter complétement le carbonate de baryte et l'on filtre de nouveau. Le précipité de carbonate de baryte doit aussi être conservé.

Le liquide filtré distribué dans des capsules de porcelaine est concentré au bain-marie à une température inférieure à celle de l'ébullition de l'eau; les pellicules visqueuses, qui se forment pendant l'évaporation, doivent être enlevées, mais non rejetées. Elles contiennent du carbonate de baryte et

une matière analogue à la caséine, mais elles peuvent aussi renfermer de l'acide urique et de l'hypoxanthine.

Lorsque le liquide est réduit à environ 1/20 de son volume primitif, et qu'il a acquis une consistance un peu épaisse, on le place dans un lieu chaud et on le laisse se concentrer encore plus. La créatine se sépare peu à peu, partie à la surface, partie au fond du vase sous forme de courtes aiguilles incolores, qui augmentent avec le temps. On les sépare de l'eau mère à l'aide d'un filtre, si c'est possible, on lave avec un peu d'eau, puis avec un peu d'esprit-de-vin et on fait recristalliser dans l'eau. Voyez § 112, page 225.

L'eau mère, encore plus concentrée et abandonnée dans un lieu froid (à la cave par exemple), laisse généralement déposer encore des cristaux de créatine, que l'on purifie comme précédemment.

b. — Recherche des acides gras volatils, de l'acide lactique et de l'inosite.

On mélange l'eau mère de la créatine avec de l'acide sulfurique étendu jusqu'à réaction fortement acide, on filtre, s'il se sépare encore un précipité de sulfate de baryte, et l'on soumet le liquide filtré à la distillation en le chauffant au bain de sable à une douce chaleur. Les acides gras volatils qui se trouvent dans le produit distillé : *acides formique*, *acétique* et *butyrique* sont étudiés et séparés d'après le § 76, page 151.

La distillation terminée (on doit l'interrompre lorsque les gouttes qui distillent n'offrent plus une réaction acide), on introduit le résidu dans une éprouvette munie d'un bouchon de verre, et l'on agite à plusieurs reprises avec de l'éther. A l'aide d'une pipette ou d'un entonnoir à séparation, on isole les solutions éthérées de la couche aqueuse inférieure, on les évapore à consistance sirupeuse à une douce chaleur, on traite le résidu avec un mélange d'alcool et d'éther, on chauffe doucement la solution afin de chasser l'éther et on mélange avec un lait de chaux, jusqu'à réaction fortement alcaline ; on chauffe jusqu'à ce que le liquide commence à entrer en ébullition et on filtre. Le liquide filtré laisse déposer peu à peu du *lactate de chaux*, que l'on étudie d'après le § 86, p. 168.

On mélange avec de l'alcool bouillant la solution aqueuse qui reste après le traitement par l'éther ; s'il se forme un abondant précipité adhérant au fond du vase, on verse sur un filtre la solution alcoolique qui surnage ; mais s'il se produit une précipitation floconneuse, non visqueuse, on la sépare par filtration. S'il y a (dans le muscle du cœur) de l'*inosite*, elle se sépare dans le liquide filtré.

c. — Recherche de la créatine, de l'hypoxanthine et de la xanthine, d'après Neubauer.

On mélange intimement avec son poids d'eau de la chair finement hachée, on chauffe au bain-marie à environ 60°, puis on passe à travers une

toile, on comprime avec soin le résidu, on le délaye encore avec de l'eau, on passe sur une toile, et l'on presse de nouveau le résidu.

Afin d'éliminer l'albumine, on chauffe les liquides réunis à feu nu en les portant aussi rapidement que possible à l'ébullition et l'on passe. On mélange maintenant avec précaution la colature complètement refroidie avec de l'acétate basique de plomb, tant qu'il se forme un précipité, et en évitant autant que possible d'ajouter un excès de réactif, on rassemble le précipité plombique sur un filtre et on le met à part. Du liquide filtré on précipite par l'hydrogène sulfuré l'excès de plomb qu'il peut contenir, on filtre et on concentre avec précaution au bain-marie, jusqu'à consistance d'un sirop peu épais. On abandonne le résidu pendant un ou deux jours dans un lieu froid, où la *créatine* se sépare peu à peu sous forme cristalline. Lorsqu'on remarque que les cristaux de créatine n'augmentent plus, on les lave sur un filtre avec de l'alcool, et on procède ensuite comme en *a*.

On réunit l'eau mère de la créatine avec l'alcool employé pour le lavage de celle-ci, on chasse l'alcool en chauffant au bain-marie, on étend le liquide, on ajoute de l'ammoniaque jusqu'à réaction alcaline, et l'on précipite la *sarkine* et la *xanthine* à l'aide d'une solution ammoniacale d'azotate d'argent. Pour extraire ces deux corps du précipité rassemblé sur un filtre et lavé et les séparer, on procède d'après le § 107, page 216.

d. — Recherche de l'acide urique et de l'inosite.

Lorsque de l'acide urique se trouve dans la chair (on en a rencontré de grandes quantités dans le tissu musculaire de poulets nourris avec de la viande), il est, si l'on procède d'après *a*, en partie contenu dans les précipités barytiques et dans les pellicules qui se forment quand on évapore le liquide. Mais une autre portion se sépare aussi, lorsqu'on précipite par un excès d'alcool l'eau mère de la créatine. Pour extraire cet acide, on réunit les précipités barytiques avec les dépôts produits par l'alcool et les pellicules formées durant l'évaporation, on délaye le tout avec de l'eau et l'on acidifie fortement avec de l'acide acétique concentré. Après un repos de 36 à 48 heures, l'*acide urique*, s'il y en a, s'est séparé en même temps qu'un peu de *xanthine*. On examine le dépôt au microscope, on le traite par l'ammoniaque étendue qui dissout la xanthine, mais qui laisse de l'urate d'ammoniaque, et avec le résidu on produit la réaction de la murexide (voy. § 92, 1, page 180).

Si l'on a procédé à la recherche de la créatine, etc. d'après *e*, l'acide urique, s'il est présent, se trouve dans le précipité plombique. Pour rechercher l'acide urique, et en même temps l'*inosite*, qui peut aussi être contenue dans le précipité plombique, on délaye ce dernier avec de l'eau, on décompose complétement par l'hydrogène sulfuré, on filtre pour séparer le sulfure de plomb et l'on concentre le liquide filtré au bain-marie ; les cristaux d'*acide urique*, que l'on connaît, se séparent peu à peu ; on isole ceux-ci par filtration et l'on évapore le liquide filtré, jusqu'à ce qu'il se trouble d'une manière persistante au contact de l'alcool ; si on mélange ensuite, en chauf-

fant, avec un égal volume d'alcool, le trouble disparaît et au bout de quelque temps des cristaux d'*inosite* se séparent.

G. Meissner procède de la manière suivante à la recherche de l'acide urique dans la chair du *poulet.*

On épuise par l'eau chaude, en exprimant fortement, la chair préalablement hachée. On passe l'extrait à travers une toile et on le coagule par la chaleur, en ajoutant une quantité convenable d'acide sulfurique ; on précipite l'extrait filtré presque incolore avec de l'eau de baryte, on élimine l'excès de baryte par l'acide sulfurique et on évapore à consistance sirupeuse. Après quelque temps de repos dans un lieu froid, la majeure partie de la créatine se sépare ; on mélange l'eau mère, en chauffant, avec son volume d'alcool ; un précipité brun se forme alors peu à peu et il se sépare encore une assez grande quantité de créatine. Le liquide, isolé du dépôt, est alors de nouveau mélangé à l'ébullition avec de l'alcool, et l'on continue ainsi, jusqu'à ce qu'il se produise un trouble persistant dans le liquide bouillant. Abandonné pendant longtemps à lui-même dans un lieu froid, le liquide dépose encore un sirop brun épais avec des cristaux de créatine. La solution, séparée de ce dépôt, est mélangée avec de l'alcool, jusqu'à ce que le liquide ne produise plus de trouble. Par le repos, il se sépare alors peu à peu une masse jaunâtre, visqueuse, qu'on lave à l'alcool et qu'on dissout dans l'eau. La solution aqueuse est précipitée par l'acétate de plomb basique, le précipité plombique est suspendu dans l'eau et décomposé par l'hydrogène sulfuré ; la liqueur filtrée est concentrée à un petit volume. Au bout de quelque temps il se forme un dépôt brun pulvérulent, dans lequel on peut découvrir au microscope de gros cristaux bruns, caractéristiques d'acide urique.

e. — Recherche de la créatinine.

D'après des recherches récentes, il est probable que le liquide musculaire frais ne contient pas de créatinine, et que dans les cas où l'on a trouvé ce corps, il avait pris naissance aux dépens de la créatine sous l'influence du traitement auquel la chair avait été soumise pour la recherche de la créatine (action de l'eau de baryte, en suivant le procédé *a*).

Pour rechercher la créatinine on se sert de l'eau mère de la créatine obtenue d'après *a*. On la concentre, on l'épuise par l'alcool, on concentre la solution alcoolique et on la mélange avec une solution sirupeuse de chlorure de zinc. Au bout de quelques heures, le chlorure de zinc et de créatinine s'est séparé sous forme d'une masse cristalline mamelonnée. Pour l'étude de la combinaison double et sa décomposition nous renvoyons au § 113, page 228.

f. — Recherche du sucre musculaire, d'après G. Meissner.

L'extrait aqueux concentré de la chair, obtenu d'après *a*, est précipité par l'eau de baryte, le liquide filtré est dépouillé de l'excès de baryte par de l'acide sulfurique ajouté avec précaution, puis précipité d'abord par l'acétate

neutre de plomb, ensuite par l'acétate basique et enfin par l'*ammoniaque* et l'*acétate de plomb basique*. Le dernier précipité est suspendu dans l'eau et décomposé par l'hydrogène sulfuré; le sulfure de plomb est séparé par le filtre et le liquide filtré est mis en digestion avec de l'acétate de cuivre, afin d'éliminer l'hypoxanthine. Après plusieurs heures de digestion, on filtre de nouveau le liquide filtré, on précipite le cuivre en excès par l'hydrogène sulfuré, on filtre, on concentre le liquide filtré et on le mélange avec 6 ou 10 fois son volume d'alcool absolu ; on sépare également par le filtre le précipité ainsi obtenu et on mélange le liquide filtré avec une petite quantité de lessive potasse très-concentrée. Il se sépare peu à peu un précipité contenant du *saccharate de potasse*. On traite ce précipité par l'acide tartrique, qui donne naissance à du tartrate de potasse, puis on ajoute de l'alcool, dans lequel le sucre se dissout, tandis que le bitartrate de potasse reste insoluble, et l'on évapore le liquide filtré à consistance sirupeuse. Après un long repos, le sucre se sépare en cristaux.

g. — Recherche de l'acide protique et de la taurine dans la chair des poissons.

L'extrait aqueux préparé à froid de la chair du poisson (*Lenciscus rutilus*) est dépouillé de l'albumine comme en *a* et précipité par l'eau de baryte ; le liquide séparé par filtration du précipité barytique et suffisamment concentré laisse déposer de la *créatine*. Si l'on mélange l'eau-mère avec précaution avec un acide, elle se transforme en une bouillie, par suite de la formation d'un précipité blanc et floconneux d'*acide protique*. (Voy. § 47, 3.) Si au liquide séparé du précipité et concentré de nouveau par évaporation, on ajoute avec précaution de l'alcool absolu, il se précipite d'abord des sulfates, après l'élimination desquels il se sépare bientôt du liquide clair des aiguilles de *taurine*, dont la quantité augmente encore lorsqu'on ajoute une nouvelle quantité d'alcool absolu. Ces aiguilles doivent naturellement être étudiées d'après le § 117.

Il reste en dissolution dans l'alcool : de l'acide lactique, de la sarkine, de grandes quantités de chlorhydrate de créatinine et d'autres substances imparfaitement étudiées.

h. — Recherche de l'urée dans la chair des poissons (plagiostomes).

La chair du poisson est broyée avec de la poudre de verre grossière, délayée avec 1 fois 1/2 ou 2 fois son volume d'esprit-de-vin et comprimée; le résidu est traité encore une fois avec une petite quantité d'esprit-de-vin. Les extraits obtenus, préalablement filtrés, sont évaporés jusqu'à expulsion de l'esprit-de-vin, les résidus sont repris par l'eau et débarrassés par le filtre des matières grasses qu'ils tiennent en suspension ; le liquide filtré est évaporé jusqu'à consistance d'un sirop épais. Ce dernier est traité par l'alcool absolu bouillant, et abandonné à lui-même pendant environ vingt-quatre heures; pendant ce temps le liquide se sépare en deux parties : une solution alcoolique peu colorée et un dépôt brun insoluble.

La solution alcoolique est d'abord débarrassée de l'esprit-de-vin, par chauffage au bain-marie ; elle est ensuite mélangée avec de l'eau et jetée sur un filtre sur lequel restent les matières grasses qui se sont séparées de nouveau ; le liquide filtré est précipité par l'acétate basique de plomb et filtré, afin de l'isoler du précipité plombique, elle est ensuite dépouillée du plomb en excès par l'hydrogène sulfuré et évaporée. Il reste un résidu sirupeux, qui, mélangé avec son volume d'acide azotique, se transforme en une bouillie d'*azotate d'urée*. Les cristaux doivent être étudiés d'après le § 105, page 210.

Le dépôt brun contient de la *taurine* et de la *scyllite*, que l'on peut facilement séparer l'une de l'autre en traitant la solution aqueuse modérément concentrée par l'acétate de plomb basique, qui précipite la scyllite, mais non la *taurine*, qui reste dans la solution (*Städeler*).

i. — Recherche de la dextrine dans la chair de cheval.

La dextrine, qui a été rencontrée dans la chair de jeunes chevaux, se trouve, lorsqu'elle est présente, dans les eaux mères de la créatine. Lorsqu'on évapore celles-ci, elles donnent naissance à des pellicules gélatineuses, qui contiennent la dextrine et se transforment, lorsqu'on les redissout dans l'eau et qu'on précipite la solution par l'alcool absolu, en une poudre blanche, légère et brillante de dextrine assez pure. Le liquide séparé des pellicules gélatineuses, mélangé avec de l'alcool absolu, dépose encore généralement de grandes quantités de dextrine (*Limpricht*).

§ 265.

DÉTERMINATIONS QUANTITATIVES.

Les méthodes à suivre pour la détermination de l'eau, des matières solides, de la graisse, des substances extractives en général et des sels inorganiques de la chair sont tellement semblables à celles que l'on emploie dans l'analyse des organes glandulaires que nous ne les mentionnerons que plus loin, à propos de l'examen de ces derniers organes.

§ 266.

DOSAGE DE LA CRÉATINE, D'APRÈS NEUBAUER.

200 à 250 grammes de chair fraîche finement hachée sont mélangés intimement avec un égal volume d'eau, et la masse, brassée sans interruption, est chauffée au bain-marie à 55 ou 60°, de manière à ce que l'albumine commence à se coaguler. On passe ensuite le liquide à travers une toile et on exprime bien le résidu (avec la main). On délaye encore une fois le résidu blanc gris avec 60 ou 80 c. c. d'eau et on le presse de nouveau. On chauffe maintenant sur une lampe à gaz les liquides réunis en les agitant, jusqu'à

coagulation complète de l'albumine, et l'on filtre après refroidissement. On mélange le liquide filtré tout à fait refroidi avec de l'acétate de plomb basique, tant qu'il se produit un précipité, mais en évitant d'ajouter un excès de réactif. Au bout d'une heure, le précipité est rassemblé sur un filtre à plis, lavé deux fois, et l'excès de plomb précipité du liquide filtré par l'hydrogène sulfuré. On filtre pour séparer le sulfure de plomb et la liqueur limpide est évaporée avec précaution au bain-marie. L'évaporation peut être commencée dans une grande capsule, mais lorsque le liquide est réduit à 40 ou 50 c. c., il est convenable de le verser dans une capsule plus petite et l'on continue la concentration jusqu'à ce qu'il ne reste plus qu'un résidu de 5 c. c. Pour éviter la formation de dépôts annulaires de substance sèche sur les parois du vase, le mieux est de retirer fréquemment la capsule du bain-marie et d'imprimer au liquide un mouvement d'oscillation dans tous les sens. Si l'on a opéré en suivant exactement les indications précédentes, le résidu se présente sous l'aspect d'un sirop peu épais, coloré en jaunâtre (un résidu devenu brun doit absolument être rejeté), qui abandonné à lui-même dans un lieu froid pendant deux ou trois jours, fournit une abondante cristallisation de créatine. Pour rassembler complétement celle-ci, on procède maintenant de la manière suivante :

On décante l'eau mère des cristaux dans un petit gobelet de verre et on laisse la cristallisation s'égoutter dans la capsule aussi complétement que possible. Le liquide décanté ne tient en suspension que quelques cristaux isolés de créatine ; pour ne pas perdre ceux-ci, on étend le liquide dans le gobelet de verre avec deux ou trois fois son volume d'alcool à 90 pour 100. On verse maintenant le mélange avec les cristaux de créatine sur un petit filtre sans plis, desséché à 100° et pesé, et humecté avec de l'alcool ; on laisse égoutter complétement, puis on arrose la masse cristalline contenue dans la capsule avec de l'alcool à 90 pour 100 et l'on verse le tout sur le filtre ; on peut aussi se servir, pour enlever les cristaux, du liquide alcoolique provenant de la première filtration. Lorsque toute la masse est réunie sur le filtre, on lave bien la capsule, et lorsque le liquide s'est complétement écoulé, on lave les cristaux une ou deux fois sur le filtre avec un peu d'alcool à 90 pour 100, puis avec de l'alcool absolu, on dessèche à 100° et on pèse. En retranchant le poids du filtre, on obtient celui de la créatine.

Comme la créatine cristallisée perd à 100° 12,17 pour 100 d'eau, il faut multiplier par 1,1386 la quantité de créatine pesée à 100° pour obtenir la teneur en créatine cristallisée.

§ 267.

DOSAGE DE LA SARKINE ET DE LA XANTHINE, D'APRÈS NEUBAUER.

On emploie pour ce dosage l'eau mère séparée par filtration de la créatine (§ 266) et les liquides alcooliques provenant du lavage. Après avoir

expulsé au bain-marie l'alcool contenu dans les liquides réunis, on étend le résidu avec de l'eau à 100 ou 150 c. c. Au liquide légèrement jaunâtre, on ajoute de l'ammoniaque jusqu'à réaction fortement alcaline et l'on précipite la sarkine et la xanthine par une solution ammoniacale d'azotate d'argent. On laisse bien égoutter le précipité floconneux jaunâtre, on le lave une ou deux fois par décantation avec de l'eau faiblement ammoniacale, on le porte sur un filtre sans plis et on termine le lavage. On perce le filtre, avec de l'acide azotique froid, d'un poids spécifique de 1,1, on fait tomber le précipité dans un petit ballon, on chauffe à l'ébullition et l'on ajoute d'autre acide azotique, jusqu'à ce que tout se soit dissous en un liquide coloré en jaune à une température voisine de l'ébullition. Il reste fréquemment quelques flocons faciles à reconnaître pour du chlorure d'argent; on les laisse se déposer, on décante le liquide clair dans un gobelet de verre, on chauffe encore une fois le résidu de chlorure d'argent avec un peu d'acide azotique et on filtre sur un petit filtre en recevant dans le vase contenant le liquide décanté précédemment. Au bout de six heures de repos, la combinaison d'*oxyde d'argent* et de *sarkine* s'est déposée en cristaux que l'on porte sur un filtre lavé à l'acide azotique, desséché à 100° et pesé, et on lave avec de l'eau froide, jusqu'à ce que le liquide filtré n'offre plus de réaction acide, et ne soit plus troublé par l'acide chlorhydrique. Le filtre avec son contenu est desséché à 100° et pesé après refroidissement. 100 parties d'azotate d'argent et de sarkine représentent 44,45 parties de *sarkine*.

L'acide azotique séparé par filtration de l'azotate d'argent et de sarkine donne, après sursaturation par l'ammoniaque, un précipité jaunâtre floconneux formé de la combinaison de *xanthine* et d'*oxyde d'argent*, avec laquelle il est facile de préparer de la xanthine pure (voyez § 106), qui peut ensuite être desséchée à 110° et pesée.

§ 268.

ANALYSE QUALITATIVE DES SUCS PARENCHYMATEUX DES ORGANES GLANDULAIRES.

Dans les liquides obtenus en traitant les *organes glandulaires* par l'eau ou par l'alcool étendu, on peut en général trouver les éléments suivants :

Albumine soluble, *créatine*, *sarkine*, *xanthine*, *guanine*, *acide urique*, *taurine*, *cystine*, *leucine* et *tyrosine*, *urée*, *glucose*, *inosite*, *scyllite*, *acide lactique*, *acide succinique*, *acides gras volatils* et les *sels inorganiques du sang*.

On a en outre rencontré une fois des *oxalates* dans les poumons et les reins, et des *acides* et des *pigments biliaires* dans le foie, on découvre presque constamment des traces de *cuivre* et de *plomb* dans le foie et fréquemment dans la rate.

Les méthodes à suivre pour l'examen des extraits des glandes sont analogues à celles dont on se sert pour l'analyse de la chair; la méthode de

Liébig, notamment, est aussi tout à fait convenable pour le cas qui nous occupe, et l'on procède comme il a été dit § 264. *a*, *b*, *c*, *d*. Les eaux-mères dans lesquelles s'est séparée de la créatine déposent fréquemment de la *leucine* et de la *tyrosine*, qui peuvent être isolées d'après le § 115 (page 232). Si l'on distille avec de l'acide sulfurique le résidu liquide, on obtient dans le produit distillé les *acides gras* qui peuvent être présents; du résidu de la distillation on peut extraire, par agitation avec de l'éther, de l'*acide lactique* et de l'*acide succinique;* ce dernier, s'il est présent, cristallise par l'évaporation spontanée de la solution éthérée. Dans la couche aqueuse, on peut rechercher l'*inosite*, d'après le § 264, *b*.

Une autre méthode d'analyse des organes glanduleux a été indiquée par *Städeler* et ses élèves.

Les organes, encore frais, finement hachés ou divisés par trituration avec de la poudre de verre grossière, sont délayés dans de l'eau et pressés. Dans les liquides, filtrés sur une toile, on coagule l'albumine par ébullition, en ajoutant de l'acide acétique, si c'est nécessaire, et l'on précipite le liquide filtré par l'acétate basique de plomb. Du liquide, séparé par filtration du précipité plombique, on élimine le plomb par l'hydrogène sulfuré, on évapore à consistance sirupeuse, après séparation du sulfure de plomb par le filtre, on traite par l'alcool concentré bouillant et l'on évapore l'extrait à cristallisation : il se sépare alors de la *leucine* et de la *tyrosine*, cette dernière n'étant pas insoluble en présence de substances extractives; de la *taurine* peut aussi se déposer. S'il y a de grandes quantités de tyrosine, celle-ci se trouve dans le résidu insoluble dans l'alcool, qui quelquefois contient aussi de la *gélatine*. Le précipité plombique peut contenir de l'*acide urique*, de la *sarkine*, de la *xanthine*, de l'*inosite*, de la *cystine*, et peut-être aussi de la *tyrosine* et de la *taurine*. On le lave, on le suspend dans l'eau et on le décompose par l'hydrogène sulfuré ; on concentre le liquide, préalablement filtré, et l'*acide urique*, s'il est présent, se sépare en cristaux; on extrait l'*inosite* du liquide filtré, et ordinairement la *cystine*, la *xanthine* et l'*hypoxanthine*, si elles sont présentes, se séparent aussi en même temps.

Pour extraire la *xanthine* et la *sarkine*, le mieux est de procéder d'après la méthode de *Neubauer* (§ 264, *c*).

G. Meissner a trouvé, en procédant de la manière suivante, de grandes quantités d'acide urique dans le foie de poulets nourris avec de la viande :

Les extraits obtenus (avec de l'eau chaude) sont coagulés par ébullition et addition d'un peu d'acide sulfurique étendu, le liquide séparé par filtration du coagulum albumineux est précipité par l'eau de baryte, le précipité est isolé par le filtre, et la baryte qui peut se trouver en excès dans le liquide filtré est éliminée par l'acide sulfurique. En procédant ainsi on a l'avantage de ne pas entraîner le glycogène qui peut se trouver présent avec le précipité barytique et ensuite avec le précipité sulfurique. On concentre le liquide filtré à un petit volume et on l'abandonne à lui-même. Par le refroidissement, du liquide suffisamment concentré et parfaitement clair tant

qu'il est chaud, il se dépose de grandes quantités d'*urates alcalins* qui se présentent, tout comme les sédiments urinaires, sous forme d'une poudre jaune ou brun jaune.

Voyez, pour la recherche du *glycogène* dans le foie, § 270 ; et pour celle de l'*urée*, de la *scyllite*, etc., dans les organes des poissons osseux et des plagiostomes, § 264, *h*.

§ 269.

DOSAGE DE LA SARKINE ET DE LA XANTHINE.

Ce dosage peut être effectué d'après la méthode de *Neubauer*, décrite à propos de l'analyse de la chair (§ 267); nous ferons seulement les remarques suivantes. Si, comme cela a lieu pour la rate, la sarkine et la xanthine sont à peu près en proportions égales, ou si la xanthine est en quantité prédominante, il se précipite aussi avec la combinaison de sarkine et d'oxyde d'argent un peu d'azotate d'argent et de xanthine. Dans ce cas, l'eau a une réaction de plus en plus acide, par suite de la décomposition graduelle de l'azotate d'argent et de xanthine, et alors il ne reste plus qu'à faire recristalliser les combinaisons mélangées dans l'acide azotique bouillant, en ajoutant quelques gouttes de solution d'argent. Mais cette particularité nuira en général beaucoup à l'exactitude du dosage.

§ 270.

DOSAGE DU SUCRE ET DU GLYCOGÈNE DANS LE FOIE, D'APRÈS WINOGRADOFF.

On pèse aussi rapidement que possible un morceau de foie et on le projette dans de l'eau en pleine ébullition, puis on le coupe en petits morceaux et on le broie dans un mortier avec du charbon animal. On porte ensuite toute la masse sur un filtre et on lave avec de l'eau distillée, jusqu'à ce que le liquide coule parfaitement clair. Cela fait, on le verse dans cinq fois son volume d'alcool concentré et on l'abandonne à lui-même. Au bout de 24 heures, on porte sur un filtre le glycogène précipité et on le lave plusieurs fois à l'alcool. On se sert du liquide filtré et de l'alcool employé au lavage pour le dosage du sucre d'après la méthode de *Fehling* (Voy. § 160, *b*), et dans ce but on l'évapore au bain-marie, on reprend le résidu par l'eau et l'on dose le sucre dans la solution aqueuse. On dissout dans l'eau le glycogène resté sur le filtre, on le précipite de nouveau par l'alcool, puis on le rassemble sur un filtre desséché à 100° et pesé, on lave à l'alcool, on dessèche à 100° et l'on pèse. Mais pour l'obtenir débarrassé des matières albuminoïdes qui y adhèrent, il serait convenable de chauffer à l'ébullition sa solution aqueuse mélangée avec quelques gouttes d'acide acétique, de séparer par le filtre les corps albuminoïdes précipités, puis de précipiter le glycogène du liquide filtré, et de procéder ensuite comme précédemment.

Mais, même avec cette modification, on ne peut considérer ce procédé comme exact.

§ 271.

DOSAGE DE L'EAU, DES MATIÈRES SOLIDES, DE LA GRAISSE, DE L'ALBUMINE SOLUBLE, DES SUBSTANCES EXTRACTIVES ET DES CORPS ALBUMINOÏDES INSOLUBLES DES TISSUS ET DES ORGANES.

Dans quelques circonstances, ce dosage peut être nécessaire pour la solution de certaines questions physiologiques, et c'est pour cela que nous allons indiquer brièvement les méthodes qu'il convient de suivre pour atteindre le but désiré.

Le tissu à examiner est d'abord débarrassé, si c'est nécessaire, des gros vaisseaux, ainsi que des nerfs, qui peuvent être enlevés par dissection, et si c'est possible, on emploie pour l'analyse différentes parties du tissu.

Une portion de la substance est maintenant divisée aussi finement que possible (hachée, si c'est une substance solide; réduite en bouillie dans un mortier de porcelaine, si elle est molle) et partagée en trois parties, dont on se sert pour les différents dosages.

1. — *Dosage de l'eau et des matières solides.*

Une quantité pesée de la substance est desséchée à 100° dans une capsule de porcelaine tarée, jusqu'à ce qu'elle ne diminue plus de poids, et ensuite pesée de nouveau ; la perte de poids représente l'*eau*, et le résidu les matières *solides*.

2. — *Dosage de la graisse.*

Si l'on est obligé de ménager la matière, on emploie pour le dosage de la graisse la portion desséchée d'après 1; on la fait digérer dans de l'éther, auquel on a ajouté un peu d'alcool, on évapore l'extrait éthéré et l'on pèse son résidu; celui-ci correspond au poids de la graisse. Mais si l'on dispose d'une quantité suffisante de matière, on détermine la graisse avec une portion desséchée exprès pour cette opération.

L'appareil de *Bibra*, représenté par la figure 127, et décrit avec détails dans le § 2 (page 10), est très-convenable pour l'extraction de la graisse de ces substances au moyen de l'éther. Lorsqu'on emploie cet appareil pour des déterminations quantitatives, la substance desséchée et convenablement divisée doit être introduite dans le tube *a* après avoir été enveloppée dans du papier à filtrer préalablement dégraissé, parce que, sans cette précaution, une petite quantité de la substance pourrait, malgré le bouchon de coton, être facilement entraînée dans le ballon A avec la vapeur d'éther, ce qui occasionnerait une perte. On met ensuite l'appareil en activité, on répète l'extraction tant que l'éther dissout encore quelque chose, puis on verse

dans un gobelet de verre les extraits éthérés rassemblés dans le ballon A, on

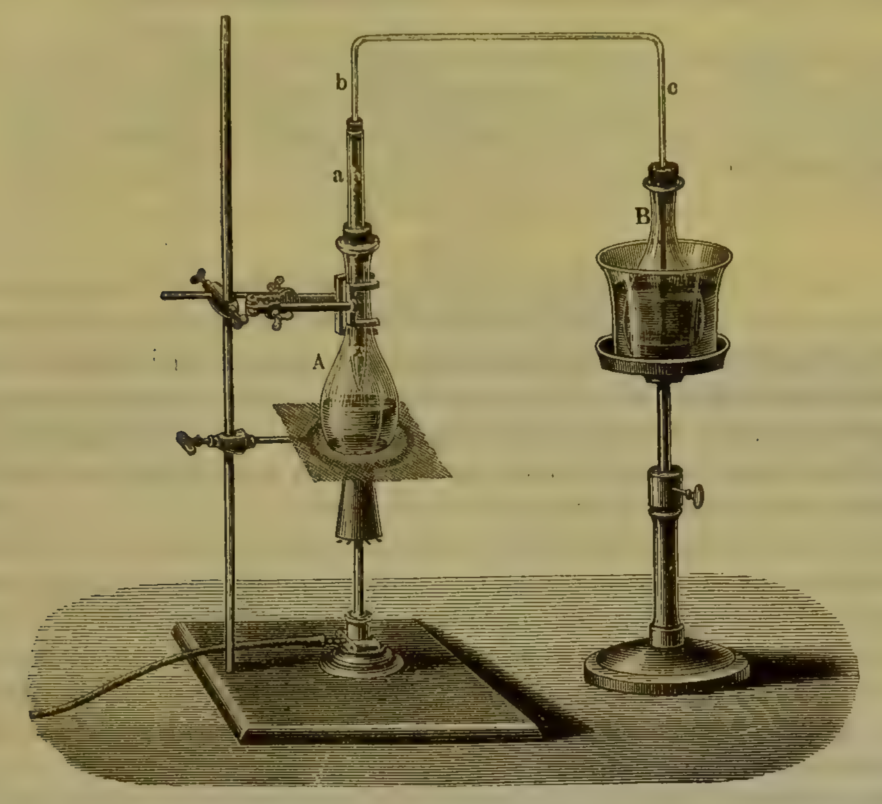


Fig. 127.

évapore au bain-marie et l'on pèse le résidu. Celui-ci est égal à la graisse extraite.

3. — *Dosage de l'albumine soluble.*

On traite par l'eau froide une quantité pesée de la substance préalablement divisée. On filtre l'extrait obtenu, on coagule l'albumine par ébullition, on rassemble le coagulum sur un filtre, on le dessèche et on le pèse. Le traitement par l'eau doit être continué, jusqu'à ce qu'un échantillon du liquide filtré ne soit plus coagulé par l'ébullition.

4. — *Dosage des matières extractives.*

Le liquide, séparé par filtration du coagulum albumineux, est évaporé à sec et le résidu pesé.

5. — *Dosage de la gélatine.*

La substance épuisée par l'eau froide est bouillie avec une nouvelle quantité d'eau pendant 18 ou 24 heures; on filtre et on évapore à sec le liquide filtré; le résidu représente la gélatine.

6. — *Dosage des matières albuminoïdes insolubles.*

Si, de la quantité totale des matières solides, on retranche la somme (calculée pour 100 parties) de la graisse, de l'albumine soluble, des substances extractives et de la gélatine, on obtient la quantité des matières albuminoïdes insolubles.

§ 272.

DOSAGE DE LA CENDRE DES TISSUS.

Pour doser la cendre totale des tissus, on dessèche au bain-marie une quantité pesée de ceux-ci, puis on chauffe au bain d'air pendant longtemps, à une température de 120 à 130°, et on carbonise dans une capsule de platine à une douce chaleur. On épuise le charbon avec de l'eau et l'on procède ensuite exactement comme on l'a dit § 197.

Lorsqu'on ne veut pas obtenir des résultats absolument exacts, on peut aussi, dans une capsule de porcelaine, chauffer directement au rouge sombre le charbon, additionné d'un peu d'azotate d'ammoniaque, jusqu'à ce qu'il soit complétement brûlé et que la cendre ne renferme plus du tout de charbon. On pèse après refroidissement et l'on obtient, en retranchant le poids de la capsule, le poids de la cendre contenue dans la quantité de substance employée pour l'analyse.

Cependant cette méthode ne peut pas être employée pour le cerveau et le tissu nerveux, car l'acide phosphorique formé par la décomposition des graisses phosphorées (lécithine, etc.) contenues dans ces matières, empêche la combustion complète du charbon ; il peut, en outre, chasser de leurs combinaisons les acides volatils, comme les acides chlorhydrique et sulfurique, et enfin il est en partie réduit par le charbon lui-même.

Afin d'éviter ces inconvénients, il faut commencer par épuiser le tissu par l'éther et l'alcool absolu bouillant, puis carboniser, incinérer suivant les règles indiquées la substance ainsi dépouillée de graisse, évaporer les extraits alcooliques et éthérés, incinérer également le résidu mélangé avec de l'azotate de baryte et doser dans la cendre l'acide phosphorique, ainsi que les autres éléments inorganiques qui ont passé dans la solution éthéro-alcoolique.

§ 273.

DOSAGE DU PEROXYDE DE FER DANS LES POUMONS.

Dans les poumons des individus qui sont exposés à respirer des poussières de peroxyde de fer (colcothar) dans les ateliers où l'on polit les glaces, etc., il s'amasse quelquefois de si grandes quantités de cette substance, qu'il en résulte une affection particulière (*siderosis*), accompagnée d'une altération spéciale du tissu pulmonaire.

Dans certaines circonstances, il peut être intéressant de connaître la teneur en peroxyde de fer des poumons des individus atteints de cette maladie. On procède dans ce cas de la manière suivante :

On dessèche au bain-marie une quantité pesée du tissu pulmonaire finement divisé, puis on l'expose dans le bain d'air à une température de 110 à 120°, jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de diminution de poids. En retranchant le poids du vase où l'on effectue la dessiccation, on obtient le poids de la substance dite sèche, et en même temps aussi la teneur en eau du tissu.

La substance sèche est ensuite carbonisée dans une capsule de platine ou dans un creuset de porcelaine, et le charbon est incinéré avec de l'azotate d'ammoniaque ajouté avec précaution à plusieurs reprises (cette substance, en se décomposant, dégage de l'oxygène, qui hâte la combustion du charbon). On épuise la cendre avec de l'acide chlorhydrique, et dans la solution on dose le peroxyde de fer par la méthode pondérale ou par les liqueurs titrées.

a. — Dosage du peroxyde de fer par la méthode pondérale.

On verse la solution chlorhydrique de la cendre, sans la filtrer, dans une capsule de porcelaine, on lave avec de l'eau le vase qui la contenait, on évapore tout le liquide à sec au bain-marie, on chauffe encore un peu plus fortement au bain de sable ; après le refroidissement, on l'humecte avec de l'acide chlorhydrique, et ensuite, en ajoutant de l'acide chlorhydrique et de l'eau on chauffe jusqu'à ce que tout soit entré en solution, à l'exception d'un léger résidu de silice. On verse la liqueur sur un petit filtre, sur lequel on lave bien le résidu avec de l'eau ; on réunit l'eau de lavage et le liquide filtré, et on ajoute du chlorure d'ammonium, de l'ammoniaque caustique et un peu de sulfure d'ammonium, tant qu'il se forme un précipité. Tout le fer est ainsi précipité sous forme de sulfure. On rassemble ce dernier sur un filtre exempt de cendre, on lave avec de l'eau contenant un peu de sulfure d'ammonium, jusqu'à qu'une goutte du liquide filtré, évaporée sur une lame de platine, ne laisse plus de résidu. On porte ensuite le filtre avec le précipité dans un gobelet de verre, on arrose avec de l'acide chlorhydrique, on ajoute un peu d'acide azotique et on chauffe jusqu'à ce que tout le sulfure de fer soit dissous et que la liqueur ait pris la couleur jaune pur des solutions de perchlorure de fer ; on filtre de nouveau sur un petit filtre, on lave le vase contenant la solution, on verse l'eau de lavage sur le filtre, et on rassemble celle-ci avec le liquide filtré dans un gobelet de verre ou dans un petit ballon ; on ajoute du chlorure d'ammonium et de l'ammoniaque caustique, jusqu'à réaction alcaline forte et persistante, et l'on chauffe jusqu'à ce que le liquide commence à bouillir. L'hydrate de peroxyde de fer se sépare en gros flocons, et, si la solution a été suffisamment chauffée, il se dépose complètement au-dessous d'un liquide clair. On rassemble le précipité sur un filtre dont on connaît le poids de la cendre, on le lave

bien, en employant, pour que l'opération soit très-rapide, la pompe aérohydrique ou l'appareil à deux flacons, on le dessèche dans le filtre, on le calcine très-vivement avec ce dernier dans un creuset de platine pesé, en ayant soin que l'air ait un accès suffisant. On laisse refroidir et on pèse. En retranchant le poids du creuset et celui de la cendre du filtre, on obtient le poids du peroxyde de fer, que l'on indique tel quel pour le tissu frais et pour la substance sèche employée.

b. — Dosage du peroxyde de fer par la méthode volumétrique, à l'aide du caméléon.

On prépare, comme il a été dit en *a* (sans addition d'acide azotique), une solution chlorhydrique de la cendre contenant aussi peu que possible d'acide en excès, on transforme le perchlorure de fer renfermé dans la dissolution en protochlorure, d'après la méthode indiquée § 195, *c* et *d*, et l'on procède ensuite comme il a été dit dans ce paragraphe, seulement, dans le cas qui nous occupe, la solution titrée de caméléon doit être plus concentrée. 10 c. c. de cette liqueur doivent correspondre à environ $0^{gr},1$ de fer = $0^{gr},286$ du peroxyde de fer.

§ 274.

DOSAGE DE LA SILICE (DU SABLE) DANS LES POUMONS ET LES GLANDES BRONCHIQUES.

Dans les poumons et les glandes bronchiques des tailleurs de pierres, etc., on trouve souvent des quantités considérables de poussière sableuse. Lorsqu'il s'agit de doser cette matière, on procède comme il suit :

Une portion pesée des poumons et des glandes bronchiques est bien desséchée et carbonisée en présence de l'air dans un creuset de porcelaine ; on calcine ensuite le charbon obtenu, en y ajoutant goutte à goutte de l'acide azotique fumant, jusqu'à ce que la cendre soit devenue parfaitement blanche. On chauffe ensuite celle-ci dans un ballon de verre, jusqu'à ce qu'on n'observe plus de particules non désagrégées ; on verse ensuite la solution avec le résidu dans une capsule de porcelaine, sans filtrer, on lave plusieurs fois le ballon avec de l'eau, afin de faire tomber dans la capsule toutes les particules adhérentes aux parois du ballon. On évapore à sec au bain-marie, on chauffe le résidu à 200°, tant qu'il se dégage des vapeurs acides, puis on laisse refroidir le résidu sec pulvérulent et on l'humecte uniformément avec quelques gouttes d'acide chlorhydrique. On laisse l'acide agir pendant quelques minutes, puis on verse de l'eau, on chauffe jusqu'à ce que le liquide commence à bouillir, on rassemble la silice insoluble sur un filtre dont on connaît la teneur en cendre, on lave bien, on dessèche et on porte la silice avec le filtre dans un creuset de platine pesé. On chauffe d'abord avec le creuset couvert, doucement et avec

précaution, jusqu'à ce qu'il ne sorte plus de flamme, puis lorsque le filtre est complétement carbonisé, on enlève le couvercle, on incline le creuset, on place le couvercle à côté (voy. § 5 et fig. 12), et on calcine vivement, jusqu'à ce que tout le charbon soit brûlé. On laisse refroidir, on recouvre le creuset et l'on pèse. En retranchant le poids de ce dernier et le poids de la cendre du filtre, on obtient la silice contenue dans la portion du tissu analysé.

CHAPITRE VI

ANALYSE DES CONCRÉTIONS

§ 275.

Il se forme quelquefois dans l'organisme animal vivant, dans les sécrétions ou même dans le parenchyme des organes, des dépôts pathologiques solides et non organisés, auxquels on donne généralement le nom de *concrétions*, et qui sont produits par la précipitation de certaines matières au sein des liquides ou des organes. Ces précipités prennent naissance par suite de la soustraction du liquide qui tenait les substances en dissolution, ou d'une altération chimique survenue dans le liquide ou dans le blastème.

Les concrétions se présentent sous forme de précipités pulvérulents. ou de petits cristaux, et elles portent alors le nom de *sédiments*, dont les plus importants, ceux qui se forment dans l'urine, ont déjà été examinés, ou bien elles constituent des masses compactes plus ou moins volumineuses, et dans ce cas on leur donne le nom de *calculs*.

On connaît : les calculs urinaires, les calculs de la prostate, les calculs salivaires, les calculs lacrymaux, les calculs bronchiques, les calculs pulmonaires, les calculs des fosses nasales, du pharynx et des amygdales, les calculs du pancréas, les calculs biliaires, les calculs intestinaux, musculaires et veineux, etc.

§ 276.

ÉLÉMENTS CHIMIQUES DES CONCRÉTIONS.

Le nombre des substances qui forment la masse principale des concrétions n'est pas très-considérable. Les éléments proprement dits des concrétions sont les suivants :

Acide urique avec ses sels, *xanthine*, *cystine*, *phosphates terreux*, *phosphate ammoniaco-magnésien*, *oxalate de chaux*, *carbonate de chaux*, *carbonate de magnésie*, *cholestérine*, *pigments biliaires* et *coagulums sanguins* ou *fibrineux* desséchés et durcis.

On trouve dans les concrétions comme *substance agglutinante*, ou comme éléments moins essentiels :

De la *mucine*, de l'*hématine*, des *acides biliaires* et des *sels solubles*.

Comme il a déjà été parlé dans la première partie de tous ces éléments, relativement à leurs réactions et à leur détermination, nous n'indiquerons dans les pages suivantes que les méthodes générales à suivre pour leur recherche, ainsi que les modifications qu'il est nécessaire d'apporter à ces méthodes à cause de la différence d'origine et de constitution des diverses concrétions.

Si l'on ne veut connaître que les éléments principaux d'une concrétion, ce qui dans la plupart des cas est suffisant pour répondre à la question posée par le médecin ou le physiologiste, on se borne, pour de pareilles recherches, à l'emploi du chalumeau, de la lame de platine et de quelques réactifs.

Du reste, l'examen commence aussi dans ce cas par l'étude des caractères physiques, et à ce sujet nous ferons remarquer que très-fréquemment les concrétions offrent des couches concentriques, dont la composition est différente, de telle sorte que dans ce cas, il est nécessaire, pour se rendre compte de la constitution chimique du calcul tout entier, d'examiner séparément les différentes couches qui le composent.

Relativement à la manière dont les calculs se comportent lorsqu'on les soumet à l'action de la chaleur, on distingue :

1. Les calculs entièrement combustibles.
2. Les calculs partiellement combustibles.
3. Les calculs incombustibles.

I. On peut trouver dans les calculs *entièrement* combustibles : de l'acide urique, de l'urate d'ammoniaque, de la xanthine, de la cystine, de la cholestérine, des pigments biliaires, des coagulums fibrineux.

II. Les concrétions *partiellement* combustibles peuvent contenir de l'urate de soude, de l'urate de potasse, de l'urate de chaux, de l'oxalate de chaux et toutes les substances indiquées en I, lorsqu'elles sont mélangées avec des matières fixes.

III. Les concrétions qui ne renferment pas d'éléments organiques, demeurent inaltérées sous l'influence de la chaleur.

§ 277.

TABLEAUX POUR L'ANALYSE DES CONCRÉTIONS

1. — CALCULS QUI, CHAUFFÉS SUR UNE LAME DE PLATINE, BRULENT SANS RÉSIDU.

a. LA SOLUTION AZOTIQUE DONNE, APRÈS ÉVAPORATION, AVEC L'AMMONIAQUE LA RÉACTION DE LA MUREXIDE.		*b*. LA SOLUTION AZOTIQUE NE DONNE PAS, APRÈS ÉVAPORATION, AVEC L'AMMONIAQUE LA RÉACTION DE LA MUREXIDE.		L'ÉCHANTILLON BRULE AVEC UNE FLAMME ÉCLAIRANTE.		L'ÉCHANTILLON POSSÈDE UNE COULEUR BRUNE, IL EST FRIABLE, OCREUX ET BRULE AVEC UNE ODEUR ANIMALE.	
α. Pas de dégagement d'ammoniaque à froid au contact de la potasse caustique : *Acide urique.*	β. Dégagement d'ammoniaque à froid au contact de la potasse caustique : *Urate d'ammoniaque.*	La solution azotique devient *jaune* par évaporation, le résidu *jaune* est coloré en jaune rouge par la potasse, qui lui communique à chaud une couleur rouge violet : *Xanthine.*	La solution azotique devient *brun foncé* par évaporation; la concrétion est soluble dans le carbonate de soude et dans l'ammoniaque caustique, insoluble dans le carbonate d'ammoniaque; elle est précipitée de ses dissolutions dans les acides par le carbonate d'ammoniaque, de sa dissolution dans l'ammoniaque caustique par l'acide acétique; dans sa dissolution dans l'ammoniaque caustique elle cristallise en tables microscopiques hexagonales. *Cystine.*	Il possède une structure nettement cristalline, il est soluble à chaud dans l'alcool, duquel il se sépare par le refroidissement en lamelles nacrées; il est insoluble dans la potasse caustique : *Cholestérine.*	Brûlé, il dégage une odeur de corne brûlée et se boursoufle. Il est soluble dans la potasse caustique, de laquelle il peut être précipité par l'acide acétique, il se dissout dans un excès d'acide acétique et peut en être précipité par le ferrocyanure de potassium : *Fibrine ou coagulum sanguin.*	Il est peu soluble dans l'alcool et dans l'eau, il se dissout dans la potasse avec une couleur brun foncé. L'acide azotique produit dans cette dissolution les changements de couleur caractéristiques des pigments biliaires : *Pigments biliaires.*	Il est soluble dans l'alcool, la solution a une saveur amère, elle donne avec le sucre et l'acide sulfurique une coloration violet rouge magnifique : *Acides biliaires.*

2. — CALCULS QUI, CHAUFFÉS SUR UNE LAME DE PLATINE, LAISSENT UN RÉSIDU CONSIDÉRABLE.

1. LE RÉSIDU FOND FACILEMENT AU CHALUMEAU.	2. LE RÉSIDU NE FOND PAS AU CHALUMEAU.			3. L'ÉCHANTILLON DONNE AVEC L'ACIDE AZOTIQUE ET L'AMMONIAQUE LA RÉACTION DE L'ACIDE URIQUE, MAIS, CHAUFFÉ AU ROUGE, IL LAISSE UN RÉSIDU.			
	Résidu du chauffage au rouge non alcalin.	Résidu du chauffage au rouge alcalin.					
Avant le chauffage au rouge, l'échantillon dégage de l'ammoniaque au contact de la potasse, calciné seul il développe également une odeur ammoniacale et prend en même temps une couleur blanc gris. Avant la calcination, il se dissout en outre dans l'acide acétique, et l'ammoniaque le précipite à l'état cristallisé de la solution acétique : *Phosphate ammoniaco-magnésien.*	*a.* Résidu blanc. L'échantillon ne fait effervescence ni avant ni après le chauffage au rouge, il est soluble dans l'acide chlorhydrique, et l'ammoniaque le précipite de la solution chlorhydrique. Il se dissout aussi dans l'acide acétique. La solution acétique donne avec l'oxalate d'ammoniaque un précipité d'oxalate de chaux : *Phosphate de chaux basique.*	*b.* L'échantillon frais n'est pas attaqué par l'acide acétique, il est dissous par les acides minéraux *sans effervescence* et précipité par l'ammoniaque; le *résidu alcalin fait effervescence* avec les *acides :* *Oxalate de chaux.*	*c.* L'échantillon chauffé au rouge développe une lumière blanche intense; avant la calcination, il fait effervescence avec les acides; il est précipité par l'oxalate d'ammoniaque de sa solution chlorhydrique neutralisée : *Carbonate de chaux.*	*a.* Il fond au chalumeau et communique à la flamme une coloration jaune intense : *Urate de soude.*	*b.* Il se comporte comme *a ;* il ne donne pas de flamme jaune, mais une flamme violette, et le chlorure de platine précipite sa solution chlorhydrique : *Urate de potasse.*	*c.* Il ne fond pas au chalumeau et, après la calcination, il se comporte comme le carbonate de chaux : *Urate de chaux.*	*d.* Il ne fond pas au chalumeau, le résidu se dissout avec une faible effervescence dans l'acide sulfurique étendu et il est précipité de cette dissolution par le phosphate de soude et l'ammoniaque : *Urate de magnésie.*

§ 278.

I. — CALCULS VÉSICAUX ET RÉNAUX DE L'HOMME.

Ces calculs peuvent renfermer de l'acide urique et des urates, de la xanthine, de la cystine, du phosphate ammoniaco-magnésien, de l'oxalate de chaux, du phosphate de chaux, du carbonate de chaux, de la graisse et des matières albuminoïdes.

1. Les calculs urinaires sont le plus souvent formés en majeure partie ou en totalité par de l'*acide urique*. Ces sortes de calculs sont généralement durs, brun rouge, jaune brun, rarement blancs, leur surface est lisse, ou armée de mamelons obtus, leur cassure est cristalline ou terreuse. Leur section montre des couches minces concentriques.

2. Les calculs exclusivement composés d'*urate d'ammoniaque* sont rares, ordinairement ils consistent en un mélange d'urate d'ammoniaque, d'acide urique libre et d'autres urates. Ils se rencontrent le plus souvent chez des enfants. Ils offrent, en général, à peu près les mêmes caractères physiques que les calculs d'acide urique véritables.

3. Les *urates avec base fixe* n'ont été jusqu'à présent trouvés que mélangés dans des calculs d'acide urique.

4. Les calculs d'*oxalate de chaux* sont fréquents. Ils sont ordinairement arrondis, mais le plus souvent munis d'un certain nombre de mamelons (*calculs muraux*) ; ils sont assez gros, de couleur foncée, brunâtre, mais quelquefois ils sont petits, pâles et lisses.

5. *Calculs de phosphates terreux.* — Ces calculs ont une couleur blanchâtre, ils sont terreux, crayeux, quelquefois poreux, parfois formés de couches concentriques.

6. Les calculs de *xanthine* sont très-rares ; un calcul examiné par *Wöhler* offrait une surface brun clair, blanchâtre par places, une cassure mat, il se composait de couches concentriques, acquérant l'éclat de la cire par le frottement et offrant à peu près la même dureté que les calculs uriques.

7. Les calculs de *cystine* sont également rares. Ils ont une couleur jaunâtre, une surface lisse, une cassure d'apparence cristalline.

8. On a jusqu'à présent rarement observé de calculs de *matières organiques indifférentes*. On ne peut rien indiquer de caractéristique relativement à leur aspect extérieur.

La *silice* a rarement été observée dans les calculs, et on ne l'y a jamais trouvée qu'en petite quantité. Au contraire, le *carbonate de chaux* se rencontre quelquefois avec le *carbonate de magnésie*, à côté d'autres éléments dans les calculs urinaires.

§ 279.

ANALYSE QUALITATIVE ET QUANTITATIVE DES CALCULS URINAIRES.

On a déjà donné les indications nécessaires pour l'analyse qualitative des calculs urinaires à propos des substances qui les composent, ainsi que dans les tableaux précédents.

Le résidu que laissent les calculs quand on les chauffe au rouge est examiné d'après le procédé qui sera décrit plus loin au sujet de l'analyse qualitative de la cendre des substances animales. Avec des calculs complétement combustibles on a seulement à s'occuper de l'acide urique, de l'urate d'ammoniaque, de la xanthine et de la cystine ; leur détermination s'effectue comme il a été dit à propos de ces substances et des sédiments urinaires § 141.

Lorsqu'on a affaire à des calculs partiellement combustibles, on détermine de la manière suivante la nature des substances qu'ils peuvent renfermer :

On pulvérise aussi finement que possible un échantillon du calcul et on l'épuise avec de l'eau bouillante ; on filtre et on laisse refroidir. Si la concrétion contient de l'urate de soude ou de l'urate de potasse, ou un mélange de ces deux sels, ces corps se précipitent en majeure partie par le refroidissement et on les essaye ensuite d'après le § 143,1. On traite ensuite le résidu par l'acide acétique, qui dissout les phosphates terreux, mais laisse non dissous l'oxalate de chaux. Après avoir lavé ce nouveau résidu, on le traite par l'acide chlorhydrique. S'il se compose d'oxalate de chaux, sa dissolution a lieu maintenant, mais sans effervescence (une effervescence indiquerait la présence de carbonate de chaux) et la solution sursaturée par l'ammoniaque donne un précipité cristallin d'oxalate de chaux, dont on peut faire l essai. (Chauffé au rouge, il se transforme en carbonate de chaux, et fait alors effervescence avec l'acide chlorhydrique.)

Pour s'assurer d'une manière complète de la présence de la cystine, que l'on reconnaît déjà à la flamme bleuâtre qu'elle développe lors du chauffage au rouge et à l'odeur acide des vapeurs qui prennent en même temps naissance, on essaye si un échantillon digéré avec de l'ammoniaque caustique abandonne à ce réactif un élément qui, par évaporation, se sépare de la solution ammoniacale en tables hexagonales et dont la solution potassique, bouillie avec une dissolution alcaline d'oxyde de plomb, donne un dépôt de sulfure de plomb.

Enfin on reconnaît également la xanthine sans difficulté à la manière dont se comporte sa solution azotique quand on l'évapore, ainsi qu'à ses autres réactions.

Après avoir déterminé par l'analyse qualitative les éléments d'un calcul urinaire, on procède à l'analyse quantitative, lorsque celle-ci est demandée, ou qu'elle présente un intérêt particulier.

La marche générale à suivre pour une pareille recherche est la suivante:

On pulvérise une partie du calcul, on dessèche (à 120°) et on pèse. On épuise complètement par l'éther, qui enlève les matières grasses et résineuses, on évapore à sec les extraits éthérés et l'on pèse le résidu ; on l'inscrit dans le résultat de l'analyse sous le titre de graisse, etc.

On épuise ensuite la poudre par l'alcool et l'on évapore à siccité l'extrait alcoolique. Le résidu est pesé et inscrit sous le nom d'extrait alcoolique, ou d'une manière plus précise, suivant le résultat de l'analyse qualitative.

Si l'essai qualitatif a indiqué un calcul principalement composé d'*acide urique*, on fait maintenant bouillir à plusieurs reprises le résidu pulvérulent avec de l'eau ; on élimine ainsi les urates. On évapore les solutions presque à siccité, et tous les urates se déposent On les décompose par l'acide chlorhydrique, on rassemble sur un filtre pesé l'acide urique séparé, on le dessèche et on le pèse. Les bases se trouvent dans le liquide filtré en combinaison avec de l'acide chlorhydrique ; on évapore la liqueur et, en suivant les règles de la chimie analytique, on isole les bases trouvées par l'essai qualitatif.

La portion insoluble dans l'eau est maintenant traitée par la potasse caustique étendue et la solution filtrée. Dans la solution potassique, on précipite l'acide urique par un grand excès d'acide acétique ; le précipité donne, après lavage et dessiccation, l'acide urique libre. La solution est évaporée au bain-marie, jusqu'à disparition de toute odeur d'acide acétique, puis traitée par l eau, qui laisse non dissous l'albumine, le mucus vésical, etc.

Dans la portion insoluble dans la potasse, on recherche le phosphate de chaux, la magnésie, l'oxalate de chaux et la silice.

Si l'on a découvert par l'essai qualitatif que le calcul se compose surtout de *phosphates terreux*, on le traite comme précédemment par l'éther, l'alcool et l'eau bouillante, et l'on dissout le résidu dans l'acide chlorhydrique. Dans la solution chlorhydrique on dose ensuite la chaux, la magnésie et l'acide phosphorique exactement comme il a été dit pour les os §§ 258, 259 et 260, etc. Si l'analyse qualitative a indiqué la présence du carbonate de chaux, on dose l'acide carbonique d'après le § 257.

Si le calcul est principalement composé d'*oxalate de chaux*, on commence par l'épuiser par l'éther, l'alcool et l'eau, en ayant soin naturellement de peser les résidus de ces extraits, s'ils sont en quantité pondérable, puis on le traite par la potasse caustique, qui dissout l'acide urique et les substances animales. Dans la solution potassique on dose l'acide urique par précipitation avec l'acide chlorhydrique, etc. On épuise le résidu du traitement par la potasse avec de l'acide chlorhydrique, qui dissout les phosphates terreux, et l'on sursature la solution acétique par l'ammoniaque. Dans le précipité on détermine ensuite collectivement les phosphates terreux par calcination et l'on examine le résidu calciné. Enfin, on dissout dans l'acide chlorhydrique le résidu du traitement par l'acide acétique, qui contient de l'oxalate de chaux plus ou moins pur ; on précipite par l'ammoniaque l'oxalate de chaux renfermé dans la dissolution, on le rassemble sur un filtre, on le dessèche, on le calcine faiblement, on volatilise un peu de carbonate

d'ammoniaque sur le résidu, on calcine de nouveau très-faiblement et l'on pèse. Avec le poids du carbonate de chaux ainsi obtenu on calcule l'oxalate de chaux. 1 partie de carbonate de chaux correspond à 1,46 d'oxalate de chaux.

On divise ensuite la poudre du calcul en deux portions ; on en chauffe une au rouge, on dissout le résidu dans l'acide chlorhydrique, on expulse l'acide carbonique par ébullition et on ajoute de l'ammoniaque, afin de découvrir s'il se précipite un phosphate terreux, que l'on analyse. L'autre portion de la poudre est mise en digestion avec de l'acide sulfurique très-peu étendu, et la solution est évaporée. S'il reste un sirop acide, c'est l'indice de la présence de l'acide phosphorique.

Les calculs de *phosphate ammoniaco-magnésien*, sont d'abord épuisés par l'eau, l'alcool, l'éther et par la potasse ; s'ils renferment de la xanthine ou de l'acide urique, on les traite ensuite par l'acide acétique, qui dissout facilement le phosphate ammoniaco-magnésien. De la solution acétique filtrée, celui-ci est de nouveau précipité par sursaturation avec l'ammoniaque; le précipité est rassemblé sur un filtre, lavé, desséché et calciné. Si le phosphate était pur, il laisse du pyrophosphate de magnésie, avec lequel on peut facilement calculer le phosphate ammoniaco-magnésien. Mais s'il était mélangé avec du phosphate de chaux, il faudrait déterminer séparément la chaux dans le résidu chauffé au rouge, et procéder à cet effet comme pour le dosage de la chaux et de la magnésie dans les os.

On dissout dans l'ammoniaque caustique les calculs de *cystine*, après traitement préalable par l'éther, l'alcool et l'eau. S'il reste un résidu insoluble, on en fait l'examen. La solution évaporée jusqu'à la dernière goutte donne de la *cystine* cristallisée.

§ 280.

II. — Calculs biliaires.

Sous ce nom on comprend toutes les concrétions, qui se précipitent dans la bile. Ils se rencontrent dans toutes les parties de l'appareil biliaire, mais le plus souvent ils se trouvent dans la vésicule, et quelquefois aussi dans le canal intestinal.

Leurs éléments chimiques sont les suivants :

Cholestérine, — *pigments biliaires*, — *acides biliaires*, — *mucus* et *épithélium* de la vésicule et des voies biliaires, — *sels terreux*, notamment du carbonate de chaux, — *graisses* (palmitine).

Le principal élément de ces calculs est ordinairement la cholestérine, mélangée en proportions variables avec des pigments biliaires. Quelquefois cependant ils se composent d'une seule de ces deux substances. En outre, ils contiennent souvent du mucus biliaire coagulé, et ils sont imprégnés de bile, qui se dessèche après leur extraction de l'organisme. La couleur des calculs biliaires varie avec leurs éléments. Ils sont blancs et cristallins,

jaunes, bruns, vert foncé. Ils sont généralement cassants et faciles à réduire en une poudre grasse au toucher. Leur forme est ordinairement ovale; mais, comme cela arrive souvent, quand on en rencontre plusieurs dans la vésicule biliaire, ils présentent des facettes résultant de leur juxtaposition. Leur grosseur varie du volume d'un œuf de pigeon à celui de tous petits granules.

§ 281.

ANALYSE DES CALCULS BILIAIRES.

L'analyse qualitative des calculs biliaires peut très-bien être faite en même temps que l'analyse quantitative.

On réduit en poudre le calcul à essayer, et d'une quantité desséché à 100° et pesée on extrait avec de l'eau la bile qui l'imprègne. On évapore l'extrait aqueux au bain-marie, on dessèche le résidu au bain d'air à 110°, on le pèse et l'inscrit dans le résultat de l'analyse sous le titre d'éléments biliaires solubles. On épuise ensuite le résidu avec un mélange d'éther et d'alcool, on évapore à sec dans un gobelet de verre l'extrait éthéro-alcoolique et on le pèse, après dessiccation à 100°. Le résidu de l'évaporation représente la *cholestérine* et les *matières grasses*. Si on le traite à l'ébullition avec un peu d'alcool et si on filtre le liquide bouillant, la majeure partie de la cholestérine se sépare par le refroidissement. On rassemble celle-ci sur un filtre desséché à 100° et pesé, on laisse le filtre se dessécher spontanément, et il cristallise encore un peu de cholestérine, qu'on réunit à la première. On dessèche ensuite toute la cholestérine à 100° et on la pèse. Les liquides filtrés laissent, après évaporation, les *graisses* et les *acides gras*, et peut-être aussi des produits résineux de la décomposition de la bile, tels que de l'acide choloïdique, de l'acide cholalique et de la dyslisine. Enfin, on épuise par l'acide chlorhydrique étendu le résidu du traitement par l'alcool et l'éther (s'il se produit une effervescence au contact de l'acide, c'est l'indice de la présence de l'acide carbonique), on rassemble sur un filtre desséché à 110° et pesé la portion insoluble dans l'acide chlorhydrique, on dessèche à 110° et l'on pèse. Le poids trouvé représente celui des *pigments biliaires*, dont on peut faire l'examen d'après les indications contenues dans les §§ 120 et suivants. La portion soluble dans l'acide chlorhydrique est inscrite sous le titre de *sels inorganiques*.

On trouve parfois certains calculs presque exclusivement composés de pigments biliaires. Ils sont brun foncé, presque noirs, leur surface est quelquefois ocreuse et leur cassure terreuse.

§ 282.

III.

Les concrétions qui se rencontrent dans les autres liquides et organes : les calculs prostatiques et salivaires, les calculs des fosses nasales, les calculs bronchiques et intestinaux, etc., se composent ordinairement d'une matière animale difficile à déterminer exactement, de mucus solidifié, d'épithéliums, de corps albuminoïdes, etc., et de *phosphates* et *carbonates terreux* ; elles contiennent aussi quelquefois de la graisse.

Leur composition étant assez simple, leur analyse n'offre pas de grandes difficultés.

On les traite par l'éther, l'alcool et l'eau, et l'on calcine le résidu ; la perte de poids résultant de la calcination est inscrite sous le titre de matière animale indéterminable, mais on peut faire l'examen de celle-ci d'une manière plus précise en traitant un autre échantillon par la potasse. On décompose le résidu, qui contient les phosphates, d'après les règles de la chimie analytique, et l'on procède comme il a été dit précédemment au sujet de l'analyse des calculs urinaires composés de phosphates terreux.

CHAPITRE VII

ANALYSE DE LA CENDRE DES SUBSTANCES ANIMALES

§ 283.

Lorsqu'on veut déterminer les éléments de la cendre des substances animales, il faut se rappeler que le nombre de ces éléments est assez restreint. On n'a à s'occuper dans les analyses de ce genre que des substances inorganiques qui ont été mentionnées et décrites dans cet ouvrage, du § 18 au § 38, c'est-à-dire du peroxyde de fer, de la chaux, de la magnésie, de la potasse, de la soude, des acides carbonique, sulfurique, phosphorique, chlorhydrique et silicique.

La cendre des substances animales renferme, en outre, des traces de cuivre, de plomb et de manganèse.

§ 284.

ANALYSE QUALITATIVE DES CENDRES.

Cette analyse peut être convenablement exécutée de la manière suivante :

I. Dans un petit gobelet de verre ou dans un petit ballon, on introduit une portion de la cendre finement pulvérisée et bien mélangée ; on verse de l'eau et on chauffe à l'ébullition. On filtre, afin de séparer la partie insoluble dans l'eau, et à la lampe on évapore sur une lame de platine une couple de gouttes du liquide filtré. S'il ne reste pas de résidu, c'est l'indice de l'absence d'éléments solubles dans l'eau ; la cendre ne contient pas, par conséquent, de carbonates, de phosphates, de sulfates et de chlorures alcalins.

On passe alors aux essais indiqués sous le n° II.

Si, au contraire, il reste un résidu, cela indique que la cendre renferme des éléments solubles dans l'eau. On essaye la solution aqueuse avec les pa-

piers réactifs. Si la réaction est *alcaline*, c'est l'indice de la présence de phosphates basiques ou de carbonates alcalins (ou des deux genres de sels). Si elle est *neutre*, la solution ne contient pas beaucoup de carbonates et de phosphates alcalins.

1. On concentre à un petit volume un échantillon de la solution aqueuse, et on ajoute de l'acide chlorhydrique.

S'il se produit une effervescence et s'il se dégage un gaz incolore et inodore, qui trouble l'eau de chaux, c'est l'indice de la présence de l'*acide carbonique*.

S'il se dégage de l'*hydrogène sulfuré* et si le gaz noircit un morceau de papier à filtrer imbibé d'une solution de plomb, la solution renferme du *soufre* combiné à un *alcali métallique*, et qui s'est formé aux dépens de sulfates alcalins, sous l'influence de l'action réductrice du charbon pendant la carbonisation de la substance.

S'il ne se manifeste pas d'effervescence, l'acide carbonique est absent.

2. A un deuxième échantillon de la solution aqueuse, que l'on a faiblement acidifié avec de l'acide chlorhydrique, on ajoute du chlorure de baryum; s'il produit un précipité blanc, finement pulvérulent, se déposant rapidement au fond du vase, insoluble dans l'eau et dans les acides chlorhydrique et azotique, on est en présence de *sulfates alcalins*.

En produisant cette réaction, il faut faire attention à ce que la solution ne contienne pas trop d'acide chlorhydrique, parce que le chlorure de baryum, difficilement soluble dans l'acide chlorhydrique, forme lui-même un précipité dans les liqueurs fortement acidifiées par l'acide chlorhydrique. Mais s'il se forme un pareil précipité, en ajoutant de l'eau et agitant, il disparaît immédiatement, ce qui permet de le distinguer facilement du sulfate de baryte. Si l'addition du chlorure de baryum ne produit ni précipité, ni trouble, même au bout de plusieurs heures, il n'y a pas de sulfates alcalins dans la solution aqueuse.

3. A un troisième échantillon de la solution aqueuse on ajoute quelques gouttes d'acide azotique, jusqu'à réaction acide persistante, puis une solution d'azotate d'argent; si l'on voit apparaître un précipité de chlorure d'argent, blanc, caséeux, se colorant promptement en violet à la lumière, insoluble dans l'acide azotique, soluble dans un excès d'ammoniaque, c'est l'indice de la présence de *chlorures métalliques*.

Si, même au bout d'un long temps, il ne se manifeste ni trouble ni précipité, la solution essayée ne contient pas de chlorures métalliques.

4. A un quatrième échantillon de la solution aqueuse on ajoute un mélange bien limpide de sulfate de magnésie, de chlorure d'ammonium et d'ammoniaque caustique. L'apparition d'un précipité blanc, cristallin, de phosphate ammoniaco-magnésien, facilement soluble dans les acides minéraux et dans l'acide acétique, indique la présence de *phosphates alcalins*. Dans les solutions étendues, le précipité ne prend naissance qu'au bout de quelque temps, et sa formation est favorisée par l'agitation. Par conséquent, si le liquide reste clair pendant le premier moment, on agite avec précau-

tion et on laisse reposer pendant quelques heures. On peut encore essayer la dissolution par le *molybdate d'ammoniaque* (Voy. § 21, page 66).

5. On évapore presque à siccité, dans une capsule de platine ou de porcelaine, le reste de la solution aqueuse, ou un nouvel échantillon plus considérable; on plonge la pointe d'un fil de platine dans le liquide concentré et on l'introduit dans une flamme non éclairante d'alcool ou de gaz. Si celle-ci se colore en *jaune* intense, c'est l'indice de la présence de la *soude*.

On observe ensuite la même flamme à travers un verre de cobalt bleu; si elle disparaît complétement, il n'y a que de la soude; si, au contraire, elle paraît maintenant violet rouge, il y a aussi de la *potasse*.

Pour s'assurer complétement de la présence de la potasse, on mélange la solution aqueuse concentrée avec du chlorure de platine, jusqu'à ce qu'elle offre une coloration jaune intense; on évapore à sec au bain-marie et l'on épuise le résidu par l'alcool. S'il y a de la potasse, il ne reste non dissous que du chlorure de potassium et de platine jaune, tandis que le chlorure de platine ajouté en excès se dissout dans l'alcool.

On recherche le *lithium*, dont on a trouvé quelquefois des traces dans les cendres animales, au moyen du spectroscope.

II. On traite à chaud par l'acide chlorhydrique la portion de la cendre insoluble dans l'eau. En général, cette portion se dissoudra en laissant un peu de sable et de charbon. Si elle offrait une coloration rouge plus ou moins belle, produite par du peroxyde de fer non dissous, il faudrait, jusqu'à dissolution complète de ce dernier, la faire bouillir avec de l'acide chlorhydrique un peu plus fort, en ajoutant une couple de gouttes d'acide azotique.

Si, en traitant par l'acide chlorhydrique la portion insoluble dans l'eau, il se produit une effervescence, et s'il se dégage un gaz inodore et troublant l'eau de chaux, cela indique la présence de *carbonates terreux*.

1. On mélange jusqu'à réaction alcaline, forte et persistante, la solution chlorhydrique filtrée avec du chlorure d'ammonium et de l'ammoniaque caustique ne contenant pas d'acide carbonique, et on chauffe le liquide jusqu'à ce qu'il commence à bouillir.

a. La liqueur reste claire : le peroxyde de fer, le phosphate de chaux, le phosphate de magnésie sont absents. On passe alors aux essais indiqués en 2.

b. Il se produit un précipité floconneux. On examine sa couleur. S'il est brun rouge ou jaune brunâtre, cela indique qu'il y a du pexoxyde de fer et, dans tous les cas, qu'il y en a une quantité plus grande que celle qui peut être combinée à l'acide phosphorique. Si au contraire sa couleur est blanc jaunâtre ou blanc pur, il n'y a pas d'autre oxyde de fer que celui qui est combiné à l'acide phosphorique. En tout cas, on filtre pour séparer le précipité et on met de côté le liquide filtré. On dissout le précipité dans aussi peu d'acide chlorhydrique que possible et l'on essaye, comme il suit, la dissolution partagée en plusieurs parts :

α. A un échantillon on ajoute du *ferrocyanure de potassinm* : il se forme un précipité bleu foncé de bleu de Berlin : *peroxyde de fer*.

β. On mélange un deuxième échantillon de la solution avec une solution d'*acétate de soude* aussi concentrée que possible et on agite bien ; un précipité floconneux blanc *jaunâtre* prend naissance : *phosphate de peroxyde de fer*. Si le liquide reste clair, il n'y a que des traces de phosphate de fer.

γ. Au liquide resté clair ou à celui que l'on a séparé par le filtre du phosphate de peroxyde de fer, on ajoute de l'*oxalate de potasse ;* précipité blanc, cristallin d'oxalate de chaux facilement soluble dans l'acide chlorhydrique : *chaux*, combinée à l'acide phosphorique (ou au fluor).

δ. A un troisième échantillon de la solution on ajoute un excès d'*acétate de soude*, puis du *perchlorure de fer*, jusqu'à coloration rougeâtre, et on chauffe à l'ébullition ; tout l'acide phosphorique combiné au peroxyde de fer et tout l'oxyde de fer en excès sont ainsi précipités. On filtre, on fait bouillir le liquide filtré avec du *carbonate d'ammoniaque*, qui précipite la chaux, on filtre de nouveau et on ajoute du *phosphate de soude :* il se forme immédiatement ou au bout de quelque temps un précipité blanc, cristallin de phosphate ammoniaco-magnésien : *magnésie*, combinée avec l'acide phosphorique.

Si, lors de l'essai indiqué en β, l'acétate de soude a produit un précipité blanc jaunâtre, la présence de l'acide phosphorique est indiquée. Si cependant le liquide est resté clair, on ajoute comme en β, à un échantillon du liquide, de l'acétate de soude, puis *une* goutte de perchlorure de fer (sans chauffer). Si maintenant un précipité blanc jaunâtre prend naissance, il y a de l'*acide phosphorique*. On peut aussi rechercher ce dernier avec le *molybdate d'ammoniaque* (Voy. § 21, p. 66).

2. La solution chlorhydrique de la cendre qui n'a pas été précipitée par le chlorure d'ammonium et l'ammoniaque caustique, ou celle qui a été séparée de ce précipité (*b*), peut encore contenir de la chaux et de la magnésie, qui n'étaient pas combinées à l'acide phosphorique, mais à l'*acide carbonique*, et qui maintenant se trouvent dans la solution sous forme de chlorures. Si la portion de la cendre insoluble dans l'eau a fait effervescence lors du traitement par l'acide chlorhydrique, on doit supposer la présence de chaux ou de magnésie sous cette forme.

a. Au liquide (qui contient de l'ammoniaque libre et du chlorure d'ammonium) on ajoute de l'*oxalate de potasse :* s'il se forme un précipité blanc, cristallin d'oxalate de chaux insoluble dans l'acide acétique, cela indique la présence de *chaux* non combinée à l'acide phosphorique ou au fluor.

b. Au liquide séparé par filtration du précipité d'oxalate de chaux, ou à celui qui n'a pas donné de précipité avec l'oxalate de potasse, on ajoute du *phosphate de soude* ; s'il se forme immédiatement ou au bout de quelque temps un précipité blanc, cristallin de phosphate ammoniaco-magnésien soluble dans l'acide acétique, c'est l'indice de la présence de *magnésie* (non combinée à l'acide phosphorique).

Pour rechercher si la cendre renferme du *fluor*, on essaye la substance primitive d'après le § 27.

Pour découvrir les traces de *cuivre*, de *plomb* et de *manganèse* qui se rencontrent quelquefois dans les cendres, on se sert des méthodes décrites dans les §§ 40, 41 et 42.

§ 285.

ANALYSE QUANTITATIVE DES CENDRES.

Une analyse quantitative complète des cendres s'exécute d'après les méthodes décrites avec détails dans les ouvrages de chimie analytique. On n'acquiert l'habileté suffisante pour ce genre d'opération que par un long exercice, sous un bon guide, dans un laboratoire de chimie. Aussi n'y a-t-il que les personnes qui sont tout à fait familiarisées avec l'analyse quantitative minérale, qui soient en état d'exécuter avec exactitude une pareille analyse, et celui qui ne se trouve pas dans ces conditious, fait bien de ne pas s'en occuper.

Du reste, comme dans le cours de cet ouvrage, nous nous sommes occupé avec plus ou moins de détails de la détermination quantitative des principes inorganiques des substances animales, lorsque ces principes offrent un intérêt particulier pour le physiologiste ou le médecin, nous renverrons ceux qu'intéressent les méthodes d'analyse complète des cendres, à une source où ils pourront trouver tous les renseignements désirables, c'est-à dire au *Traité d'analyse quantitative* de *R. Fresenius*, que nous avons maintes fois cité dans les pages précédentes.

APPENDICE

PRÉPARATION DES LIQUEURS TITRÉES MENTIONNÉES DANS CET OUVRAGE

1. Préparation de la solution d'azotate de bioxyde de mercure pour le dosage de l'urée d'après Liebig (§ 149, *e*, p. 301).

La solution de mercure doit, d'après § 149, *e*, être titrée de façon que 1 c. c. représente 10 milligrammes d'urée.

On a besoin :

a. D'une *solution normale d'urée*, pour la fixation du titre de la solution de mercure.

b. D'une solution d'*azotate de bioxyde de mercure*, qui ait approximativement la richesse exigée en bioxyde de mercure.

a. — Préparation de la solution normale d'urée.

On dissout 4 grammes d'urée pure, desséchée dans le vide en présence d'acide sulfurique, dans un peu d'eau distillée, et l'on étend la solution jusqu'à ce qu'elle occupe exactement un volume total de 200 c. c. 10 c. c. de cette dissolution contiennent par conséquent 200 milligrammes d'urée.

b. — Préparation de la solution de mercure.

La solution de mercure doit être titrée de façon que 1 c. c. représente 10 milligrammes d'urée. Pour précipiter les 200 milligrammes d'urée contenus dans les 10 c. c. de la solution normale d'urée, il faut donc employer 20 c. c. de la solution de mercure. Celle-ci doit, par conséquent, renfermer assez de bioxyde de mercure pour former avec les 200 milligrammes d'urée la combinaison avec 4 équivalents de bioxyde de mercure (Voy. § 149, *e*), plus un petit excès de bioxyde de mercure qui, après la précipitation complète de l'urée, sert à produire *avec le carbonate de soude* la *coloration jaune* indiquant la fin de l'expérience. On a trouvé que cet excès d'oxyde de mercure est suffisant, lorsque la solution mercurielle contient par litre 77^{gr},2 de *bioxyde de mercure*.

Pour préparer cette solution, on procède comme il suit :

On pèse avec soin sur une balance bien sensible 96gr,855 de bichlorure de mercure sec et chimiquement pur (correspondant 77gr,2 de bioxyde de mercure), on les dissout dans l'eau distillée et l'on ajoute à la solution aqueuse une lessive de soude étendue, tant qu'il se forme un *précipité*. On laisse le précipité se déposer complétement, on décante avec précaution le liquide *clair* qui surnage, on lave le précipité d'abord par décantation, puis sur le filtre avec de l'eau distillée, on perce le filtre, à l'aide de la fiole à jet, on fait tomber tout le précipité dans un gobelet de verre, puis on le dissout dans une quantité suffisante d'acide azotique ne contenant pas d'acide azoteux, on verse la solution dans une éprouvette graduée, où on l'étend *à peu près* à un litre. On lit exactement le volume total de la solution.

On mesure maintenant exactement, à l'aide d'une pipette, 10 c. c. de la *solution normale d'urée* obtenue d'après *a*, on fait couler le liquide dans un petit gobelet de verre, et avec une burette de *Mohr*, on y fait tomber goutte à goutte de la solution de mercure approximativement étendue, jusqu'à ce qu'une goutte du mélange donne avec le carbonate de soude une coloration jaune bien nette ; on procède du reste exactement comme on l'a dit à propos du titrage de l'urée dans l'urine (§ 149, *e*). L'expérience terminée, on lit exactement les centimètres cubes de solution mercurielle employée. Si la solution de mercure était exactement titrée, on en aurait employé juste 20 c. c pour obtenir la réaction finale, mais, comme elle n'a été préparée qu'approximativement et qu'elle est encore un peu trop concentrée, le nombre des centimètres cubes sera dans tous les cas moins élevé que 20 ; elle doit, par conséquent, être étendue avec la quantité d'eau exactement nécessaire, pour que 20 c. c. soient employés jusqu'à la réaction finale. Un exemple fera immédiatement comprendre comment il convient de procéder pour obtenir la concentration voulue.

Si, par exemple, on a employé, pour produire la réaction finale, juste 19 c. c. 25 de solution de mercure, il faut pour rétablir la proportion exacte ajouter 0,75 c. c. d'eau à 19 c. c. 25 de solution mercurielle, ou, ce qui est la même chose, 7 c. c. 5 d'eau à 192 c. c. 5 de solution mercurielle. Par conséquent, si le volume de la solution de mercure approximativement étendue était égal à 962 c. c. 5, il faut ajouter 37 c. c. 5 d'eau. Si l'on n'avait employé que 18 c. c. de solution mercurielle, chaque volume de 180 c. c. devrait être étendu avec 20 c. c. d'eau.

Il est convenable de n'ajouter d'abord qu'une quantité d'eau plus faible que celle exigée par le calcul, car lorsqu'on a dépassé la limite exacte de la dilution, par suite d'une lecture inexacte, de l'inexactitude des instruments, etc., il est beaucoup plus difficile d'y remédier que dans le cas contraire.

Lorsque la dilution a été faite exactement, on fait une nouvelle et dernière expérience. Si après l'addition de 20 c. c. de la solution de mercure à 10 c. c. de la solution normale d'urée, la couleur jaune apparaît nettement avec le carbonate de soude, la solution est propre pour le dosage de l'urée dans l'urine.

On conserve la solution dans des flacons à l'émeri fermant bien et que l'on munit d'une étiquette indiquant le titre.

2. Préparation de la solution d'azotate de bioxyde de mercure pour le dosage du sel marin dans l'urine d'après Liebig (§ 155, *a*, p. 510).

On a besoin :

a. D'une *solution de sel marin*, qui contienne exactement dans 10 c. c. 200 milligrammes de chlorure de sodium, c'est-à-dire 20 grammes de sel par litre.

b. D'une *solution d'urée* ayant une richesse connue.

c. D'une *solution de sulfate de soude* saturée à froid.

d. D'une *solution d'azotate de bioxyde de mercure*. Cette liqueur doit être titrée de façon que 1 c. c. représente 10 milligrammes de sel marin (= 6milligr.,068 de chlore). Il en sera ainsi, si elle contient par litre 17gr,06 de *mercure* ou 18gr,42 de *bioxyde de mercure*.

a. — Préparation de la solution de sel marin.

On dissout dans l'eau 20 grammes exactement pesés de chlorure de sodium fondu et chimiquement pur, et l'on étend exactement la solution à 1000 c. c.

Ou bien :

On arrose des fragments de sel gemme pur et transparent avec une quantité d'eau insuffisante pour obtenir la solution complète du sel, on abandonne le tout à une température comprise entre + 12 et + 24°, pendant 24 heures, en agitant fréquemment et l'on filtre. 10 c. c. du liquide filtré contiennent exactement et invariablement 3gr,184 de chlorure de sodium. Avec une pipette, on mesure exactement 20 c. c. de la dissolution et on étend à un volume total de 318, 4 c. c.

10 c. c. de cette liqueur renferment alors juste 200 milligrammes de chlorure de sodium.

b. — Préparation de la solution d'urée.

On pèse exactement 4 grammes d'urée pure desséchée dans le vide en présence d'acide sulfurique, on les dissout dans un peu d'eau, et l'on étend la solution à 100 c. c.

1 c. c. de cette dissolution contient par conséquent 40 milligrammes d'urée.

c. — Préparation de la solution de sulfate de soude.

On arrose du sulfate de soude pur non effleuri avec une quantité d'eau distillée insuffisante pour le dissoudre complétement, on abandonne le tout pendant quelques heures à une température moyenne en agitant fréquemment et on filtre. On a ainsi une solution de sulfate de soude saturée à froid.

d. — Préparation de la solution de mercure.

On pèse avec soin sur une balance bien sensible 25gr,12 de bichlorure de mercure sec et chimiquement pur, on les dissout dans de l'eau distillée et à la solution aqueuse, on ajoute une lessive de soude étendue, tant qu'il se produit un précipité de bioxyde de mercure. On laisse le précipité se déposer complétement, on décante avec précaution le liquide clair qui surnage, on lave le précipité d'abord par décantation, puis sur un filtre avec de l'eau distillée et, après avoir percé le filtre, on fait tomber le précipité dans un gobelet de verre à l'aide de la fiole à jet, on le dissout dans une quantité suffisante d'acide azotique pur, et l'on étend avec de l'eau à 770 ou 775 c. c. On procède par conséquent exactement comme pour la préparation de la solution de mercure destinée au dosage de l'urée.

A l'aide d'une pipette, on verse 10 c. c. de la solution de sel marin (*a*) dans un gobelet de verre, et on ajoute à cette solution 5 c. c. de la solution d'urée (*b*) et 5 c. c. de la solution de sulfate de soude (*c*).

Comme en général l'urine renferme plus d'urée qu'on n'en ajoute à la solution de sel marin pour la détermination du titre de la solution de mercure, et comme, en outre, cette urée s'empare d'une partie de l'acide azotique libre du sel de mercure et forme de l'azotate d'urée, le pouvoir dissolvant du liquide pour le précipité se trouve diminué et celui-ci apparaît plus tôt. On détruit cette cause d'erreur en ajoutant, comme on l'a dit, 5 c. c. de la solution de sulfate de soude : l'acide libre du sel de mercure se combine alors avec le sulfate de soude et donne naissance à un sel acide.

On remplit ensuite jusqu'au zéro la burette de *Mohr* avec la solution mercurielle dont on veut déterminer le titre et on laisse couler le liquide goutte à goutte dans le gobelet de verre contenant la liqueur d'épreuve, que l'on maintient dans un mouvement de rotation continu. Dès qu'il se produit dans la liqueur un précipité persistant, l'essai est terminé, et on lit le nombre des centimètres cubes de solution mercurielle employés. Celle-ci contient dans moins d'un litre 17gr,06 de mercure; comme pour indiquer 200 milligrammes de sel marin dans la liqueur d'épreuve, 20 c. c. de la solution de mercure devraient être nécessaires, on en emploiera moins maintenant, puisque la solution est plus concentrée. Si l'on a, par exemple, employé 15, 5 c. c. de la solution pour produire un précipité persistant, on ajoute par chaque quantité de 155 c. c. de la solution mercurielle 45 c. c. d'eau distillée, et l'on a maintenant 200 c. c. d'une solution, dont 200 c. c. indiquent exactement 200 milligrammes de chlorure de sodium, ou 1 c. c. 10 milligrammes de ce sel.

Au moyen d'une expérience de contrôle, on vérifie l'exactitude des mensurations, puis on étend tout le liquide avec de l'eau, d'après les proportions indiquées par les essais. Si son volume s'élevait à 775 c. c., il faudrait ajouter 225 c. c. d'eau.

La solution est conservée de la même manière que celle qui est employée pour le dosage de l'urée.

3. Préparation de la solution titrée d'azotate d'argent pour le dosage du chlore d'après Mohr (§ 153, *c*, p. 312).

On pèse exactement 29gr,075 d'azotate d'argent fondu chimiquement pur, on les dissout dans l'eau, et l'on étend la solution exactement à un litre.

1 c. c. de la solution ainsi préparée correspond à 10 milligrammes de chlorure de sodium et à 6milligr.,068 de chlore.

La solution doit être conservée avec soin à l'abri de la lumière dans des flacons noircis, munis d'une étiquette et fermés avec un bouchon de verre.

4. Préparation des solutions titrées nécessaires pour le dosage de l'acide phosphorique dans l'urine d'après Neubauer (§ 154, p. 514).

On a besoin :

a. D'une solution d'*acétate de soude* avec acide acétique libre.

b. D'une solution de *phosphate de soude*, dont 50 c. c. renferment exactement 0gr,1 d'acide phosphorique (PhO^5).

c. D'une solution d'*acétate d'uranium* qui soit titrée de façon que 1 c. c. indique 5 milligrammes d'acide phosphorique. 20 c. c. d'une solution ainsi titrée précipiteront par conséquent tout l'acide phosphorique de 50 c. c. de la solution de phosphate de soude, et le mélange donnera la réaction indiquant la fin de l'expérience. Ces 20 c. c. devront donc contenir la quantité d'oxyde d'uranium (0gr,4025) nécessaire pour la précipitation de l'acide phosphorique, plus un petit excès d'oxyde d'uranium pour produire la réaction finale avec le ferrocyanure de potassium.

a. — Préparation de la solution d'acétate de soude.

On dissout 100 grammes d'acétate de soude cristallisé dans 900 c. c. d'eau et l'on amène la solution à 1000 c. c. en ajoutant de l'acide acétique concentré.

b. — Préparation de la solution de phosphate de soude.

On réduit en une poudre fine des cristaux de phosphate de soude pur, non effleuri ($[NaO]^2HO, PhO^5 + 24aq$), on dessèche la poudre, en la pressant entre des feuilles de papier à filtrer, on en pèse exactement 10gr,085, que l'on dissout dans l'eau, et on étend à 1000 c. c. la solution ainsi obtenue.

50 c. c. de cette solution contiennent juste 0gr,1 d'acide phosphorique.

c. — Préparation de la solution d'acétate d'uranium.

Dans de l'acide acétique pur, exempt surtout de matières empyreumatiques, on dissout 20gr,8 d'oxyde d'uranium jaune et pur, et l'on étend la solution avec de l'eau à environ 700 ou 800 c. c.

A la place de l'oxyde d'uranium du commerce, on peut aussi dissoudre du *carbonate jaune de soude et d'uranium;* en outre, il n'est pas absolument nécessaire d'employer de l'un ou de l'autre une quantité exactement pesée, parce que le titre n'est fixé qu'empiriquement. Pour fixer ce titre, on procède comme il suit :

Dans un gobelet de verre, on fait couler à l'aide d'une pipette 50 c. c. de la solution de phosphate de soude (*b*), puis on ajoute, également avec une pipette, 5 c. c. de solution acide d'acétate de soude, on agite bien et l'on chauffe le mélange au bain-marie à 90° ou 100°. Maintenant, on laisse couler la solution d'uranium contenue dans une burette, et, après l'addition de chaque demi-centimètre cube, on essaye si la réaction finale se produit; dans ce but, on étend une ou deux gouttes du mélange sur un morceau de porcelaine blanche, puis sur le milieu de la goutte, on fait tomber à l'aide d'une baguette de verre mince une petite goutte d'une solution légèrement jaune de *ferrocyanure de potassium.* Si le mélange reste inaltéré, on continue l'addition de la solution d'uranium et l'on essaye de temps en temps avec la solution de ferrocyanure de potassium. S'il se forme dans l'endroit où celle-ci a été posée une coloration *brun-rougeâtre*, qui, entourée par le liquide incolore ou faiblement jaunâtre, se détache avec une grande netteté, on chauffe de nouveau pendant quelques minutes au bain-marie et on répète l'essai encore une fois. Si la réaction se produit de nouveau avec netteté, l'expérience est terminée. 20 c. c. de la solution d'uranium doivent indiquer l'acide phosphorique contenu dans 50 c. c. de la solution de phosphate de soude (0gr,1 d'acide phosphorique). Mais comme nous avons employé une solution d'oxyde d'uranium plus concentrée, celle-ci doit être convenablement étendue avec de l'eau. Si nous avons employé, par exemple, 18 c. c. de la solution d'uranium jusqu'à l'apparition de la réaction finale, nous devons ajouter à chaque volume de 180 c. c. 20 c. c. d'eau distillée. Si le volume total de la solution d'uranium que nous avons préparée s'élevait à 800 c. c., ce volume devrait être porté à 888, 9 c. c. par dilution avec de l'eau. Il est cependant convenable de ne pas verser en une seule fois la quantité d'eau calculée; après en avoir ajouté un peu moins que cela n'est nécessaire, on essaye encore une fois avec la solution d'acide phosphorique, et maintenant on termine la solution d'uranium. Si, par exemple, nous avons employé la dernière fois 19, 8 c. c. de la solution d'uranium pour 50 c. c. de liqueur d'épreuve, nous ajoutons 2 c. c. d'eau à chaque volume de 198 c. c. de la première liqueur et nous faisons une nouvelle et dernière expérience avec la solution de phosphate de soude. Une solution d'uranium dont chaque centimètre cube précipite 5 milligrammes d'acide phosphorique et qui en même temps renferme un petit excès d'oxyde d'uranium pour la réaction finale, doit contenir par litre 20gr,3 d'*oxyde d'uranium pur.*

5. Préparation de la solution de soude titrée pour la détermination du degré d'acidité de l'urine (§ 157, p. 317).

Cette solution est convenablement étendue lorsque 1 c. c. renferme 0gr,0031 de soude.

Si l'on étend exactement de 10 fois son volume d'eau la solution préparée d'après 7, qui contient 0gr,031 de soude par centimètre cube, on a une lessive de soude de la force désirée, dont chaque centimètre cube correspond à 0gr,0063 d'acide oxalique cristallisé.

Il suffit donc d'étendre exactement à 1000 c. c. 100 c. c, de la solution normale de soude.

6. Préparation de l'acide sulfurique normal (§ 158, p. 518).

1 c. c. de cet acide doit contenir 0gr,049 d'hydrate d'acide sulfurique.

Dans un grand ballon on mélange intimement 1020 c. c. d'eau distillée avec 60 grammes d'acide sulfurique concentré pur, on laisse refroidir complétement, on mesure deux échantillons du mélange de chacun 20 c. c., et dans chaque échantillon on dose l'acide sulfurique par précipitation au moyen du chlorure de baryum (Voyez *Frésenius*, Analyse quantitative, § 132, I, 1). Si les résultats des deux expériences sont concordants, on prend la moyenne arithmétique des nombres obtenus, et on étend l'acide sulfurique de façon que 1000 c. c. renferment exactement 40 grammes SO^3, ou 49 grammes SO^3,HO.

Si, par exemple, nous avons trouvé que 20 c. c. de l'acide étendu renferment 0gr,840 d'acide sulfurique anhydre (SO^3), 1000 c. c. en contiennent 42 grammes. Il faut par suite ajouter encore un peu d'eau distillée à l'acide, 50 c. c. par litre, d'après la proportion $40 : 1000 = 42 : x$, $x = 1050$. La manière la plus convenable de procéder à cette addition est la suivante :

On remplit exactement jusqu'à la marque avec l'acide un ballon d'un litre, on verse le liquide avec précaution dans un flacon un peu plus grand où l'acide doit être conservé et contenant, par exemple, 1200 c. c., on ajoute maintenant dans le ballon 50 c. c. d'eau distillée que l'on mesure avec une pipette, on agite bien et l'on verse le liquide dans le flacon, on agite celui-ci, on reverse encore à peu près la moitié de son contenu dans le ballon, on agite encore et on retourne le liquide dans le flacon ; on mélange intimement et on ferme le flacon avec un bouchon de verre s'y adaptant bien.

7. Préparation de la lessive de soude normale.

1 c. c. de cette liqueur doit contenir 0gr,031 de soude.

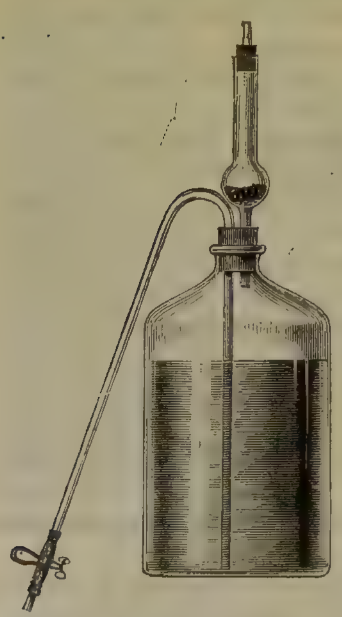


Fig. 128.

Une lessive de soude, fraîchement préparée et que l'on a laissée se clarifier complétement dans un vase fermé, est étendue avec de l'eau, jusqu'à ce qu'elle offre un poids spécifique d'environ 1,05 déterminé avec l'aréomètre.

A l'aide d'une pipette, on mesure ensuite exactement 30 c. c. d'*acide sulfurique normal;* on verse le liquide dans un gobelet de verre, on le colore en rouge faible avec un peu de teinture de tournesol[1] et au moyen d'une burette de *Gay-Lussac,* on fait couler de la lessive de soude, jusqu'à ce que le liquide soit devenu bleu et qu'il soit sans action sur le papier de tournesol bleu et rouge. On étend alors encore un peu la solution de soude trop concentrée, de manière que 30 c. c. soient nécessaires pour saturer 30 c. c. d'acide sulfurique normal. Si l'on a, par exemple, employé pour la saturation 27 c. c. de solution de soude, on étend encore chaque volume de 27 c. c. de ce liquide avec 3 c. c. d'eau, on ajoute par conséquent à chaque litre de lessive 111. 1 c. c. d'eau. Cette dilution peut être effectuée comme pour l'acide sulfurique normal. On fait l'essai en-

[1] Comme la teinture de tournesol est souvent fortement alcaline, il faut neutraliser l'alcali avec un peu d'acide, de façon qu'étendue avec de l'eau elle donne un liquide violet, devenant rouge en présence d'une trace d'acide, et bleu en présence d'une trace d'alcali.

core une fois ; si maintenant 50 c. c. de la lessive de soude normale saturent exactement 50 c. c. d'acide sulfurique normal, la lessive est bien préparée. On la conserve dans des flacons de verre (fig. 128), qui sont fermés par un bouchon de caoutchouc percé de deux trous. Dans l'un des trous, on fixe un tube à chlorure de calcium, qui est en partie rempli avec un mélange de chaux caustique et de sulfate de soude broyés, et dont la partie inférieure est munie d'un tampon de coton destiné a empêcher le mélange de tomber dans le flacon ; l'autre trou est traversé par un siphon à l'aide duquel on peut faire écouler la lessive suivant les besoins.

Les flacons qui contiennent la *lessive de soude étendue* (5) peuvent être fermés de la même manière, et les liquides 5, 6 et 7 doivent être munis d'étiquettes, sur lesquelles on écrit la date du titrage et le titre.

8. Préparation de la solution de cuivre titrée (liqueur de Fehling), pour le dosage du sucre (§ 161, *b*, p. 325).

Après avoir broyé et desséché entre des feuilles de papier à filtrer du *sulfate de cuivre* pur, cristallisé et non effleuri, on en pèse exactement 34gr,639, que l'on dissout dans environ 200 c. c. d'eau.

Dans un autre vase, on dissout 173 grammes de *sel de Seignette* (tartrate de soude et de potasse) cristallisé et bien pur dans 480 c. c. d'une *lessive de soude* d'un poids spécifique de 1,14. On ajoute ensuite peu à peu la première solution à la seconde et l'on étend exactement à 1 litre le liquide clair, coloré en bleu foncé.

La solution contenue dans des flacons munis d'un bouchon de verre (enduit avec un peu de paraffine) doit être conservée dans un lieu frais et *sombre*, et les flacons doivent être entièrement pleins, parce que lorsque la liqueur a subi l'action de la lumière et qu'elle a absorbé de l'acide carbonique, elle donne lieu à un dépôt d'oxyde de cuivre dès qu'on la chauffe seule. Mais on peut remédier à cette altération en ajoutant un peu plus de lessive de soude. Avant d'employer la solution, on fera bien dans tous les cas de faire bouillir pendant quelques minutes 10 c. c. de la liqueur avec 40 c. c. d'eau, et on ne l'emploiera pour le dosage du sucre, que dans le cas où il ne se séparera pas du tout de protoxyde de cuivre.

A cause de l'altérabilité de la solution, il n'est pas convenable d'en préparer de trop grandes quantités à l'avance.

9. Préparation de la solution titrée de caméléon pour le dosage du fer (de l'hémoglobine) du sang (§ 194, *a*, p. 374).

La solution de caméléon doit être titrée de façon que 10 c. c. indiquent 0gr,040 de fer métallique.

On prépare une pareille solution de la manière suivante :

La solution de caméléon (obtenue par dissolution du permanganate de potasse cristallisé), telle qu'on peut maintenant se la procurer presque partout chez les pharmaciens et dans le commerce, ou celle préparée en dissolvant dans l'eau du permanganate de potasse cristallisé du commerce, est étendue avec de l'eau de manière que la solution se présente sous l'aspect d'un liquide d'une belle couleur violet pourpre, mais transparent ; on la chauffe ensuite à l'ébullition, et on y fait passer pendant 10 ou 20 minutes un courant rapide d'acide carbonique ; ce gaz transforme complétement le manganate de potasse, que la liqueur peut contenir, en permanganate de potasse et hydrate de peroxyde de manganèse, qui se précipite. On laisse ensuite le liquide reposer pendant 24 heures dans une éprouvette élevée, on le décante et on obtient ainsi une solution de caméléon qui, à cause de son inaltérabilité, est tout à fait propre pour le titrage.

Maintenant on pèse exactement 0gr,1 de fil de clavecin fin, poli et non rouillé, on l'introduit dans un petit ballon à long col, on ajoute environ 20 c. c. d'acide chlorhydrique et autant d'eau, on maintient le ballon incliné à l'aide d'un support à cornues, on y fait passer un courant peu rapide d'acide carbonique et l'on chauffe de façon à

porter le liquide à une douce ébullition. L'appareil offre la disposition représentée par la figure 119 et décrite page 375.

Lorsque tout le fer s'est dissous, on laisse refroidir lentement dans le courant d'acide carbonique, on verse le contenu du ballon dans un flacon de 1/2 litre, on lave le ballon encore une couple de fois avec de l'eau distillée bouillie et l'on ajoute de cette dernière une quantité suffisante pour avoir un volume de 500 c. c.

On verse 250 c. c. de cette solution de protochlorure de fer dans un gobelet de verre, posé sur une feuille de papier blanc et maintenant on ajoute goutte à goutte la solution de caméléon, à l'aide d'une burette de *Gay-Lussac* exactement remplie jusqu'au zéro. Chaque goutte de caméléon produit d'abord dans la solution de protochlorure de fer une coloration rouge passagère. On ajoute la solution de caméléon avec précaution et en agitant avec une baguette de verre, jusqu'à ce que la coloration rouge ne disparaisse plus instantanément et *que tout le liquide soit coloré en rose clair*. L'apparition de cette coloration indique la fin de la réaction. On lit immédiatement le nombre des centimètres cubes de caméléon employés. La lecture doit être faite avec une grande exactitude, de façon à ce qu'on puisse lire ou évaluer avec certitude au moins les dixièmes de c. c. La solution de caméléon doit être titrée de façon que 10 c. c. indiquent 0gr,040 de fer métallique. Dans les 250 c. c. de la solution de protochlorure de fer, que nous avons essayée avec le caméléon, il y a 0gr,050 de fer métallique. Si la solution de caméléon avait été exactement titrée, on aurait employé pour produire la réaction finale 12, 5 c. c. de solution de caméléon. Si, par exemple, nous avons employé non pas 12, 5 c. c., mais seulement 6, 7 c. c., il faut à chaque quantité de 67 c. c. de la solution ajouter 58 c. c. d'eau, pour que la liqueur soit exactement étendue.

Avec les autres 250 c. c. de solution de protochlorure de fer, on fait une deuxième expérience. Si les résultats des deux essais sont en parfait accord, on peut procéder à la dilution de tout le liquide.

Si l'on veut atteindre un plus haut degré d'exactitude, on ne fait pas entrer dans le calcul le fer pesé avec son poids brut, mais on multiplie ce poids par 0,997, parce que le fer du commerce le plus pur contient 0,03 pour 100 d'impuretés.

On inscrit le titre avec la date à laquelle il a été déterminé sur le flacon, muni d'un bouchon de verre, qui est destiné à la conservation de la liqueur. Ce vase doit être placé dans un lieu abrité contre la lumière et la poussière.

Le titre de la solution de caméléon doit être contrôlé toutes les fois que l'on remarque un précipité au fond du flacon; pour effectuer ce contrôle, il faut toujours employer un morceau de fer coupé sur le fil dont on s'est servi pour le premier titrage, et, à cet effet, il est convenable de conserver dans un flacon sec et bien bouché un ong morceau de ce fil entièrement dépouillé de rouille.

Tableau I.

Équivalents des corps simples employés dans cet ouvrage.

Hydrogène	H = 1
Oxygène	O = 6
Soufre	S = 16
Azote	Az = 14
Chlore	Cl = 35.5
Fluor	Fl = 19
Phosphore	Ph = 31
Carbone	C = 6
Silicium	Si = 14
Potassium	K = 39.2
Sodium	Na = 23
Baryum	Ba = 68.5
Calcium	Ca = 20
Magnésium	Mg = 12
Uranium	U = 60
Fer	Fe = 28
Zinc	Zn = 32.5
Cuivre	Ca = 31.7
Plomb	Pb = 103 5
Mercure	Hg = 100
Argent	Ag — 108
Platine	Pt = 99
Or	Au = 197

Tableau II.

Transformation des combinaisons trouvées en les éléments cherchés par multiplication ou division simples.

Ammoniaque.

Chlorure de platine et d'ammonium × 0.07614 . . = Ammoniaque.
Platine × 0.17182. . . . . = Ammoniaque.
Chlorure de platine et d'ammonium × 0.06269 . . = Azote.
Platine × 0.1415. . . . . = Azote.
Chlorure de platine et d'ammonium × 0.13434 . . = Urée.
Platine × 0.30303. . . . . = Urée.

Potasse.

Chlorure de platine et de potassium × 0.30507 ou $\frac{\text{Chlorure de potassium et de platine}}{3.278}$ = Chlorure de potassium.

Chlorure de platine et de potassium × 0.19272 ou $\frac{\text{Chlorure de platine et de potassium}}{5.188}$ = Potasse.

Chlorure de potassium × 0.52445. . . . . = Potassium.

Chaux.

Carbonate de chaux × 0.56. . . . . = Chaux.

Baryte.

Carbonate de baryte × 0.30456. . . . . = Urée.
Sulfate de baryte × 0.34335.. . . . . = Acide sulfurique.
Sulfate de baryte × 0.13734.. . . . . = Soufre.

Magnésie.

Pyrophosphate de magnésie × 0.36036. . . . . = 2 Magnésie.
Pyrophosphate de magnésie × 0.6396. . . . . . . = Acide phosphorique.

Fer.

Peroxyde de fer × 0.7. . . . . = 2 Fer.
$\frac{\text{2 fer}}{0.7}$ . . . . = Peroxyde de fer.

Zinc.

Chlorure de zinc et de créatinine × 0.6244. . . . = Créatinine.

Chlore.

Chlorure d'argent × 0.24724.. . . . . = Chlore.
Chlorure d'argent × 0.25421. . . . . = Acide chlorhydrique.

LACTODENSIMÈTRE

DE

QUÉVENNE

TABLES DE CORRECTIONS

TABLEAU III.

LAIT NO

TEMPÉRATU

	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
14	12.9	12.9	12.9	13	13	13.1	13.1	13.1	13.2	13.3	13.4	13.5	13.6	13.7	13.
15	13.9	13.9	13 9	14	14	14.1	14.1	14.1	14.2	14.3	14.4	14.5	14.6	14.7	14.
16	14.9	14..9	14 9	15	15	15.1	15.1	15.1	15.2	15.3	15.4	15.5	15.6	15.7	15.
17	15.9	15.9	15.9	16	16	16.1	16.1	16.1	16.2	16.3	16.4	16.5	16.6	16.7	16
18	16.9	16.9	16.9	17	17	17.1	17.1	17 1	17.2	17.3	17.4	17.5	17.6	17.7	17
19	17.8	17.8	17.8	17.9	17.9	18	18.1	18.1	18.2	18.3	18.4	18.5	18.6	18.7	18
20	18.7	18.7	18.7	18.8	18.8	18.9	19	19	19.1	19.2	19.3	19.4	19.5	19.6	19
21	19.6	19.6	19.7	19.7	19.7	19.8	19.9	20	20.1	20.2	20.3	20.4	20.5	20.6	20
22	20.6	20.6	20.7	20.7	20.7	20.8	20.9	21	21.1	21.2	21.3	21.4	21.5	21.6	21
23	21.5	21.5	21.6	21.7	21.7	21.8	21.9	22	22.1	22.2	22.3	22.4	22.5	22 6	22
24	22.4	22.4	22.5	22.6	22.7	22.8	22.9	23	23.1	23.2	23.3	23.4	23.5	23.6	23
25	23.3	23.3	23.4	23.5	23.6	23.7	23.8	23.9	24	24.1	24.2	24.3	24.5	24.6	24
26	24.3	24.3	24.4	24.5	24.6	24.7	24.8	24.9	25	25.1	25.2	25.3	25.5	25.6	25.
27	25.2	25.3	25.4	25.5	25.6	25.7	25.8	25.9	26	26.1	26.2	26.3	26 5	26.6	26.
28	26.1	26.2	26.3	26.4	26.5	26.6	26.7	26.8	26 9	27	27.1	27.2	27.4	27.6	27.
29	27	27.1	27.2	27.3	27.4	27.5	27.6	27.7	27.8	27.9	28.1	28.2	28.4	28.6	28.
30	27.9	28	28.1	28.2	28.3	28.4	28.5	28.6	28.7	28 8	29	29.2	29.4	29.6	29
31	28.8	28.9	29	29.1	29.2	29.3	29.5	29.6	29.7	29.8	30	30.2	30.4	30.6	30
32	29.7	29.8	29.9	30	30.1	30.3	30.4	30.5	30.6	30.8	31	31.2	31.4	31.6	31
33	30.6	30.7	30.8	30.9	31	31.2	31.3	31.4	31.6	31.8	32	32.2	32.4	32.6	32
34	31.5	31.6	31.7	31.8	31.9	32.1	32.2	32.3	32.5	32.7	32.9	33.1	33.3	33.5	33
35	32.4	32.5	32.6	32.7	32.8	33	33.1	33.2	33.4	33.6	33.8	34	34.2	34.4	34

RÉMÉ

LAIT

16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
14.1	14.2	14.4	14.6	14.8	15	15.2	15.4	15.6	15.8	16	16.2	16.4	16.6	16.8
15.1	15.2	15.4	15.6	15.8	16	16.2	16.4	16.6	16.8	17	17.2	17.4	17.6	17.8
16.1	16.3	16.5	16.7	16.9	17.1	17.3	17.5	17.7	17.9	18.1	18.3	18.5	18.7	18.9
17.1	17.3	17.5	17.7	17.9	18.1	18.3	18.5	18.7	18.9	19.1	19.3	19.5	19.7	20
18.1	18.3	18.5	18.7	18.9	19.1	19.3	19.5	19.7	19.9	20.1	20.3	20.5	20.7	21
19.1	19.3	19.5	19.7	19.9	20.1	20.3	20.5	20.7	20.9	21.1	21.3	21.5	21.7	22
20.1	20.3	20.5	20.7	20.9	21.1	21.3	21.5	21.7	21.9	22.1	22.3	22.5	22.7	23
21.2	21.4	21.6	21.8	22	22.2	22.4	22.6	22.8	23	23.2	23.4	23.6	23.8	24.1
22.2	22.4	22.6	22.8	23	23.2	23.4	23.6	23.8	24.1	24.3	24.5	24.7	24.9	25.2
23.2	23.4	23.6	23.8	24	24.2	24.4	24.6	24.8	25.1	25.3	25.5	25.7	26	26.3
24.2	24.4	24.6	24.8	25	25.2	25.4	25.6	25.8	26.1	26.3	26.5	26.7	27	27.3
25.2	25.4	25.6	25.8	26	26.2	26.4	26.6	26.8	27.1	27.3	27.5	27.7	28	28.3
26.2	26.4	26.6	26.9	27.1	27.3	27.5	27.7	27.9	28.2	28.4	28.6	28.9	29.2	29.5
27.2	27.4	27.6	27.9	28.2	28.4	28.6	28.8	29	29.3	29.5	29.7	30	30.3	30.6
28.2	28.4	28.6	28.9	29.2	29.4	29.6	29.9	30.1	30.4	30.6	30.8	31.1	31.4	31.7
29.2	29.4	29.6	29.9	30.2	30.4	30.6	30.9	31.2	31.5	31.7	31.9	32.2	32.5	32.8
30.2	30.4	30.6	30.9	31.2	31.4	31.6	31.9	32.2	32.5	32.7	33	33.3	33.6	33.9
31.2	31.4	31.7	32	32.3	32.5	32.7	33	33.3	33.6	33.8	34.1	34.4	34.7	35.1
32.2	32.4	32.7	33	33.3	33.6	33.8	34.1	34.4	34.7	34.9	35.2	35.5	35.8	36.2
33.2	33.4	33.7	34	34.3	34.6	34.9	35.2	35.5	35.8	36	36.3	36.6	36.9	37.3
34.2	34.4	34.7	35	35.3	35.6	35.9	36.2	36.5	36.8	37.1	37.4	37.7	38	38.4
35.2	35.4	35.7	36	36.3	36.6	36.9	37.2	37.5	37.8	38.1	38.4	38.7	39.1	39.5

TABLEAU IV.

LAI

TEMPÉRATU

	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
18	17.2	17.2	17.2	17.2	17.2	17.3	17.3	17.3	17.3	17.4	17.5	17.6	17.7	17.8	17.
19	18.2	18.2	18.2	18.2	18.2	18.3	18.3	18.3	18.3	18.4	18.5	18.6	18.7	18.8	18.
20	19.2	19.2	19.2	19.2	19.2	19.3	19.3	19.3	19.3	19.4	19.5	19.6	19.7	19.8	19.
21	20.2	20.2	20.2	20.2	20.2	20 3	20.3	20.3	20.3	20.4	20.5	20.6	20.7	20.8	20.
22	21.1	21.1	21.1	21.1	21.2	21.3	21.3	21.3	21.3	21.4	21.5	21.6	21.7	21.8	21.
23	22	22	22	22	22.2	22.2	22.3	22.3	22.3	22.4	22.5	22.6	22.7	22.8	22.
24	22.9	22.9	22.9	22.9	23	23.1	23.2	23.2	23.2	23.3	23.4	23.5	23.6	23.7	23.
25	23.8	23.8	23.8	23.8	23.9	24	24.1	24.1	24.1	24.2	24.3	24.4	24.5	24.6	24.
26	24.8	24.8	24.8	24.8	24.9	25	25.1	25.1	25.1	25.2	25.3	25.4	25.5	25.6	25.
27	25.8	25.8	25.8	25.8	25.9	26	26.1	26.1	26.1	26.2	26.3	26.4	26.5	26.6	26.
28	26.8	26.8	26.8	26.8	26.9	27	27.1	27.1	27.1	27.2	27.3	27.4	27.5	27.6	27.
29	27.8	27.8	27.8	27.8	27.9	28	28.1	28.1	28.1	28.2	28.3	28.4	28.5	28.6	28.
30	28.7	28.7	28.7	28.7	28.8	28.9	29	29	29.1	29 2	29.3	29.4	29.5	29.6	29.
31	29.7	29.7	29.7	29.7	29.8	29.9	30	30	30.1	30.2	30.3	30.4	30.5	30.6	30.
32	30.7	30.7	30.7	30.7	30.8	30.9	31	31	31.1	31 2	31.3	31.4	31.5	31.6	31.
33	31.7	31.7	31.7	31.7	31.8	31.9	32	32	32.1	32.2	32.3	32.4	32.5	32.6	32.
34	32.6	32.6	32 6	32.7	32.8	32.9	32.9	33	33.1	33.2	33.3	33.4	33.5	33.6	33.
35	33.5	33.5	33.5	33.6	33.7	33.8	33.8	33.9	34	34.1	34.2	34.3	34.4	34.6	34.
36	34.4	34.5	34.5	35.6	34.7	34.8	34.8	34.9	35	35.1	35.2	35.3	35.4	35.6	35.
37	35.3	35.4	35.5	35.6	35.7	35.8	35.8	35.9	36	36.1	36.2	36.3	36.4	36.6	36.
38	36.2	36.3	36.4	36.5	36.6	36.7	36.8	36 9	37	37.1	37.2	37.3	37.4	37.6	37.
39	37.1	37.2	37.3	37.4	37.5	37.6	37.7	37.8	37.9	38	38.2	38 3	38.4	38.6	38.
40	38	38.1	38.2	38.3	38.4	38.5	38.6	38.7	38.8	38.9	39.1	39.2	39.4	39.6	39.

RÉMÉ

LAIT.

16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
18.1	18 2	18.4	18.6	18.8	18.9	19.1	19.3	19.5	19.7	19.9	20.1	20.3	20.5	20.7
19.1	19 2	19.4	19.6	19.8	18.9	20.1	20.3	20.5	20.7	20.9	21.1	21.3	21.5	21.7
20.1	20.2	20.4	20.6	20.8	20.9	21.1	21.3	21 5	21.7	21.9	22.1	22.3	22.5	22.7
21.1	21.2	21.4	21.6	21.8	-1.9	22.1	22.3	22.5	22.7	22.9	23.1	23.3	23.5	23.7
22.1	22.2	22.4	22.6	22.8	22.9	23.1	23.3	23.5	23.7	23.9	24 1	24.3	24.5	24.7
23.1	23.2	23.4	23.6	23.8	23.9	24.1	24.4	24.5	24.7	24.9	25.1	25.3	25.5	25.7
24.1	24.2	24.4	24.6	24.8	24.9	25.1	25.3	25.5	25.7	25.9	26.1	26.3	26.5	26.7
25.1	25.2	25.4	25.6	25.8	25.9	26.1	26.3	26.5	26.7	26.9	27.1	27.3	27.5	27.7
26.1	26.3	26.5	26.7	26.9	27	27.2	27.4	27.6	27.8	28	28.2	28.4	28.6	28.8
27 1	27.3	27.5	27.7	27.9	28.1	28.3	28.5	28.7	28.9	29.1	29.3	29.5	29.7	29.9
28.1	28.3	28.5	28.7	28.9	29.1	29.3	29.5	29.7	29.9	30.1	30.3	30.5	30.7	31
29.1	29.3	29.5	29.7	29.9	30.1	30.3	30.5	30.7	30.9	31.1	31.3	31.5	31.7	32
30.1	30.3	30.5	30.7	30.9	31.1	31.3	31.5	31.7	31.9	32.1	32.3	32.5	32.7	33
31.2	31.4	31.6	31.8	32	32.2	32.4	32.6	32.8	33	33.2	33.4	33.6	33.9	34.1
32.2	32.4	32.6	32.8	33	33.2	33.4	33.6	33.9	34.1	34.3	34.5	34.7	35	35.2
33.2	33.4	33.6	33.8	34	34.2	34.4	34.6	34.9	35.2	35.4	35.6	35 8	36.1	36.3
34.2	35.4	34.6	34.8	35	35.2	35.4	35.6	45.9	36.2	36.4	36.7	36.9	37.2	37.5
35.2	35.4	35.6	35.8	36	36.2	36.4	36.6	36.9	37.2	37.4	37.7	38	38.3	38.5
36.2	36.4	36.6	36.9	37.1	37.3	37.5	37.7	38	38.3	38.5	38.8	39.1	39.4	39.7
37.2	37.4	37.6	37.9	38.2	38.4	38.6	38.8	39.1	39.4	39.6	39.9	40.2	40.5	40.8
38.2	38.4	38.6	38.9	39.2	39.4	39.7	39.9	40.2	40.5	40.7	41	51.3	41.6	41.9
39.2	39.4	39.6	39.9	40.2	40.4	40.7	41	41.3	41.6	41.8	42.1	42.4	42.7	43
40.2	40.4	40.6	40.9	41.2	41.4	41.7	42	42.3	42.6	42.9	43.2	43.5	43.8	44.1

TABLE ALPHABÉTIQUE DES MATIÈRES

A

B

C

RECHERCHE DES SELS SOLUBLES DANS L'EAU, DÉTERMINATION DE :

RECHERCHE :

E

F

G

M

O

Recherche de :

Q

R

S

dosage :

T

ERRATA

Page 47, ligne 5 en bas, lisez : carbonate de potasse, au lieu de : carbonate de chaux.
— 160, — 5 en haut, lisez : $C^{84}H^{84}AzPhO^{18}$, au lieu de : $C^{42}H^{84}AzPhO^{9}$.
— 160, — 10 en haut, lisez : $C^{84}H^{85}AzPhO^{16}$, Cl, $PtCl^{2}$, au lieu de $C^{42}H^{85}AzPh^{8}$, Cl, $PtCl^{5}$.
— 161, — 10 en bas, lisez : $C^{6}H^{9}PhO^{12}$, au lieu de : $C^{5}H^{9}PhO^{6}$.
— 162, — 18 en bas, lisez : $C^{52}H^{44}O^{2}$, au lieu de : $C^{26}H^{44}O$.
— 240, — 8 en haut, lisez : $C^{32}H^{20}Az^{2}O^{10}$, au lieu de : $C^{32}H^{10}Az^{2}O^{10}$.

PARIS. — IMP. SIMON RAÇON ET COMP., RUE D'ERFURTH, 1.

L'homme lui-même n'est que le dernier terme de l'évolution de cette gelée. Lui qui se révolte à l'idée que ses ancêtres ont pu jadis ressembler au singe, il aurait, suivant Hæckel, traversé tous les degrés les plus inférieurs de l'échelle animale : infusoire microscopique au début, plus tard simple ver, rampant péniblement dans la vase des océans sans bornes des premiers âges, il se serait élevé lentement, à travers tous les degrés de la hiérarchie animale, s'arrêtant des siècles entiers à chaque grade conquis, pour atteindre enfin cette dignité humaine dont il est si fier, qu'il n'a pas hésité à se proclamer le roi de la création.

Ce n'est donc pas seulement avec les singes actuels que l'homme aurait des ancêtres communs. Tous les végétaux, tous les animaux peuvent, dans l'opinion des Allemands, revendiquer la même origine, tous sont membres d'une même famille ; mais les divers rejetons des monères primitives n'ont pas eu tous la même fortune : les uns ne sont pas sortis de la condition paternelle, les autres se sont échelonnés sur tous les degrés possibles de la hiérarchie vitale.

Quelque différents qu'ils puissent être aujourd'hui, tous ces rejetons n'en sont pas moins frères dans le sens le plus général de ce mot ; on peut considérer la création actuelle comme représentant les branches terminales d'un arbre généalogique immense, dont la souche unique est la gelée vivante qui s'organisa au sein des eaux, alors que la terre encore brûlante commençait à peine à leur permettre de se condenser à sa surface.

C'est cet arbre généalogique que Hæckel a tenté de reconstruire : gigantesque entreprise, dans laquelle il a déployé une hardiesse ressemblant trop souvent peut-être à de la témérité. « Mais, dit-il quelquefois, que d'autres fassent mieux, et je serai le premier à les applaudir. » Il faut lire ce livre, d'une puissante originalité, pour se faire une idée de ce que peut aujourd'hui oser la science. Sa lecture est facile, grâce aux figures nombreuses, aux magnifiques planches coloriées qui illustrent le texte.

(*Le National.*)

L'Histoire de la Création de E. Hæckel sera lue certainement avec le plus grand attrait par tous ceux qui aiment à se tenir au courant du mouvement scientifique, et qui ne manqueront pas d'y voir l'une des productions caractéristiques de la période d'évolution que subit en ce moment la zoologie.

Rien n'a été négligé dans la publication de la *Création* de Hæckel. Des planches faites avec grand soin, tirées souvent en couleur, éclairent le texte par des illustrations qui présentent nettement aux yeux, la pensée de l'auteur.

Le Darwinisme a incontestablement déterminé un mouvement considérable dans les études zoologiques et paléontologiques ; des progrès certains ont été la conséquence de ce mouvement. Aussi les publications de M. Reinwald ont cela surtout de très-utile qu'elles rappellent, en France et dans les pays où les publications françaises sont recherchées, l'attention vers des vues nouvelles, qui, dans bien des cas, ont largement contribué au progrès.

(*Archives de zoologie expérimentale.*)

PARIS. — IMP. SIMON RAÇON ET COMP., RUE D'ERFURTH, 1.

CATALOGUE

DES LIVRES DE FONDS

DE

C. REINWALD & C[IE]

LIBRAIRES-ÉDITEURS

ET COMMISSIONNAIRES POUR L'ÉTRANGER

15, rue des Saints-Pères, 15

DIVISION DU CATALOGUE

PARIS

Octobre 1874

PUBLICATIONS PÉRIODIQUES

Archives de Zoologie expérimentale et générale. Histoire naturelle — Morphologie — Histologie — Evolution des animaux. Publiées sous la direction de Henri de Lacaze-Duthiers, membre de l'Institut, professeur d'anatomie et de physiologie comparée et de zoologie à la Sorbonne. Première année, 1872, Deuxième année, 1873, formant chacune un volume grand in-8 avec planches noires et coloriées. Prix du volume, cartonné toile. . . . . 32 fr.

Le prix de l'abonnement, par volume ou année de quatre cahiers, avec au moins 24 planches est : Pour Paris, 30 fr.; — les Départements, 32 fr.; — l'Étranger, le port en sus.

Les deux premiers cahiers de la troisième année sont publiés.

Revue d'Anthropologie. Publiée sous la direction de M. Paul Broca, secrétaire général de la Société d'anthropologie, directeur du laboratoire d'anthropologie de l'École des hautes études, professeur à la Faculté de médecine. 1872 et 1873. — 1re et 2e année ou vol. I et II.

La Revue parait par fascicules trimestriels de 12 feuilles grand in-8 avec planches, figures et tableaux.

Prix de l'abonnement pour Paris, 20 fr. par an ; les Départements, 22 fr.; le port en sus pour l'étranger.

Les trois premiers fascicules de 1874 (3e année ou 3e volume) sont en vente.

Matériaux pour l'histoire primitive et naturelle de l'Homme, et l'étude du sol, de la faune et de la flore qui s'y rattachent, revue mensuelle illustrée fondée par G. de Mortillet, et continuée par Eugène Trutat et Émile Cartailhac, membres des sociétés géologiques de France, d'anthropologie de Paris, etc. Format in-8. Neuvième volume ou dixième année, 1874. Nombreuses gravures. Prix de l'abonnement : pour la France 12 fr.; pour l'étranger. . . . . 15 fr.

Prix de la collection : Tomes I à IV, à 10 fr.; tome V, 12 fr.; tome VI (années 1870-71), 12 fr.; tome VII (1872), 12 fr.; tome VIII (1873), 12 fr.

Indicateur de l'Archéologue. Bulletin mensuel illustré, fondé en 1872 par M. Gabriel de Mortillet, et dirigé par M. Am. de Caix de Saint-Aymour, avec le concours des archéologues français et étrangers. In-8, avec planches et gravures. Prix par an : Pour la France, 12 fr. Pour l'Étranger. . . . . 15 fr.

Ce journal paraît par cahiers de 3 à 4 feuilles, à partir du mois de septembre 1872.

L'*Indicateur de l'Archéologue* paraît très-régulièrement et très-exactement au commencement de chaque mois, par cahiers de trois à quatre feuilles, et forme, à la fin de l'année, un fort volume, avec tables par noms d'auteurs et par matière. Il renferme de nombreuses illustrations qui en font un véritable Album archéologique.

Le tome Ier (1873) de l'*Indicateur de l'Archéologue* formant un beau volume in-8e de 512 pages, illustré de 147 gravures sur bois. Prix : broché. . . . . 12 fr.

Bulletin mensuel de la librairie française, publié par C. Reinwald et Cie, 1874. Seizième année. Prix de l'abonnement : Paris et la France, 2 fr. 50. Pour l'étranger, le port en sus.

Ce Bulletin paraît au commencement de chaque mois, et donne les titres et les prix des principales nouvelles publications de France, ainsi que de celles en langue française éditées en Belgique, en Suisse, en Allemagne, etc.

I. — DICTIONNAIRES

NOUVEAU DICTIONNAIRE UNIVERSEL
DE LA
LANGUE FRANÇAISE

Rédigé d'après les travaux et les mémoires des membres

DES CINQ CLASSES DE L'INSTITUT

ACADÉMIE FRANÇAISE
ACADÉMIE DES INSCRIPTIONS ET BELLES-LETTRES, ACADÉMIE DES SCIENCES, ACADÉMIE DES BEAUX-ARTS, ACADÉMIE DES SCIENCES MORALES ET POLITIQUES

CONTENANT

la dernière forme orthographique, les étymologies, la prononciation et la conjugaison de tous les verbes irréguliers et défectifs les définitions, les acceptions propres et figurées, l'explication des expressions familières, des formes poétiques, des locutions populaires et des proverbes; les termes particuliers aux sciences, aux arts et à l'industrie, une étude sur les principaux synonymes, et la solution de toutes les difficultés grammaticales que présentent l'orthographe des participes et les règles de concordance et de construction

ENRICHI D'EXEMPLES

EMPRUNTÉS AUX ÉCRIVAINS, AUX PHILOLOGUES ET AUX SAVANTS LES PLUS CÉLÈBRES DEPUIS LE XVIe SIÈCLE JUSQU'A NOS JOURS

PAR M. P. POITEVIN

Auteur du *Cours théorique et pratique de langue française*, adopté par l'Université

NOUVELLE ÉDITION, REVUE ET CORRIGÉE

Cet ouvrage forme 2 volumes in-4°, imprimés sur papier grand raisin, en caractères neufs, par MM. Firmin Didot frères, imprimeurs de l'Institut.

Prix de l'ouvrage complet : 40 francs

RELIÉ EN DEMI-MAROQUIN TRÈS-SOLIDE : 50 FRANCS

DICTIONNAIRE
DES TERMES D'ARCHITECTURE

EN FRANÇAIS, ALLEMAND, ANGLAIS ET ITALIEN

PAR DANIEL RAMÉE

Architecte, auteur de l'*Histoire générale de l'architecture*

Un volume grand in-8 (1868). Prix. . . . . 8 fr.

DICTIONNAIRE TECHNOLOGIQUE

DANS LES LANGUES

FRANÇAISE, ANGLAISE ET ALLEMANDE

Renfermant les termes techniques usités dans les arts et métiers et dans l'industrie en général

Rédigé par M. Alexandre TOLHAUSEN
Traducteur près la Chancellerie des brevets à Londres

Revu et augmenté par M. Louis TOLHAUSEN
Consul de France à Leipzig.

Ire PARTIE : **Français-allemand-anglais.** 1 vol. de 825 et XII pages (1873), format in-16
Prix, broché. . . . . 10 fr.
IIe PARTIE : **Anglais-allemand-français.** 1 vol de 848 pages et XIV pages (1874.)
Format in-16. Prix, broché. . . . . . . 10 fr.
La IIIe PARTIE : **Allemand-français-anglais**, est sous presse.

DICTIONNAIRE TECHNOLOGIQUE

FRANÇAIS-ALLEMAND-ANGLAIS

Contenant
Les termes technologiques employés dans les arts et métiers
l'architecture civile, militaire et navale, les ponts et chaussées et les chemins de fer
la mécanique, la construction des machines, l'artillerie, la navigation, les mines et les usines
les mathématiques, la physique, la chimie, la minéralogie, etc.

PAR E. ALTHANS, L. BACH, J. HARTMANN, É. HEUSINGER DE WALDEGG, E. HOYER
G. LEONHARD, O. MOTHES, G.-A. OPPERMANN, C. RUMPF, F. SANDBERGER, B. SCHŒNFELDER
G.-PH. THAULOW, W. UNVERZACT, H. WEDDING

PUBLIÉ PAR C. RUMPF ET O. MOTHES

PRÉCÉDÉ D'UNE PRÉFACE PAR M. CHARLES KARMARSCH
Premier directeur de l'École polytechnique de Hanovre

3 VOLUMES GRAND IN-8° (WIESBADEN, 1868 A 1870)

Ire PARTIE. **Allemand-anglais-français. 12 fr.** | IIe PARTIE. **Anglais-allemand-français. 14 fr.**
IIIe PARTIE. **Français-allemand-anglais. . . . . . . 13 fr. 50**

DICTIONNAIRE TECHNOLOGIQUE DE POCHE

POUR L'INDUSTRIE ET LE COMMERCE

FRANÇAIS-ALLEMAND-ANGLAIS

Extrait du grand dictionnaire technologique en trois langues, par MM. RUMPF, MOTHES et UNVERZAGT, contenant un grand nombre de termes appartenant à la matière commerciale, ainsi que les dénominations de divers articles portés aux tarifs des douanes. 3 volumes in-18. — 1er volume, *Allemand-Anglais-Français.* — 2e volume, *Anglais-Allemand-Français.* — 3e volume, *Français-Allemand-Anglais.*

Prix de chaque volume : Broché, 3 fr. 50, cart. toile anglaise 4 fr.

DICTIONNAIRES DE TAUCHNITZ-EDITION

Dictionnaire français-anglais et **anglais-français**, par WESSELY. 1 vol. in-16. 2 fr.

Dictionnaire anglais-allemand et **allemand-anglais** par WESSELY. 1 vol. in-16. . 2 fr.

Dictionnaire anglais-italien et **italien-anglais**, par WESSELY. 1 vol. in-16. . . . . . 2 fr.

Dictionnaire anglais-espagnol et **espagnol-anglais**, par WESSELY et GIRONÈS. 1 vol. in-16. . . . . 2 fr.

La reliure en toile pleine se paye 1 fr. de plus par volume.

A COMPLETE DICTIONARY

OF THE ENGLISH AND FRENCH LANGUAGES

For general use, with the Accentuation and a litteral Pronunciation of every word in both languages. Compiled from the best and most approved English and French authorities, by W. James and A. Molé. In-12. Broché. . . . . 7 fr.

A COMPLETE DICTIONARY

OF THE ENGLISH AND ITALIAN LANGUAGES

For general use, with the Italian Pronunciation and the Accentuation of every word in both languages and the Terms of Sciences and Art, Mechanics, Railways, Marine, etc. Compiled from the best and most recent English and Italian Dictionaries, by W. James and Guis. Grassi. In-12. Broché. . . . . 6 fr.

A COMPLETE DICTIONARY

OF THE ENGLISH AND GERMAN LANGUAGES

For general use. Compiled with special regard to the elucidation of modern litterature, the Pronunciation and Accentuation after the principles of Walker and Heinsius, by W. James. In-12. Broché.. . . . . 5 fr.

II — BIBLIOGRAPHIE

CATALOGUE ANNUEL

DE LA

LIBRAIRIE FRANÇAISE

Années 1858 à 1869

PUBLIÉ PAR C. REINWALD ET Cie

PRIX DE CHAQUE ANNÉE, FORMANT UN BEAU VOLUME IN-8, CARTONNÉ A L'ANGLAISE : 8 FR.

BULLETIN MENSUEL DE LA LIBRAIRIE FRANÇAISE

PUBLIÉ PAR C. REINWALD ET Cie

1874 — 16e ANNÉE

Prix de l'abonnement : Paris et la France, 2 fr. 50. Étranger, le port en sus

Ce Bulletin paraît au commencement de chaque mois, et donne les titres et les prix des principales nouvelles publications de France, ainsi que de celles en langue française éditées en Belgique, en Suisse, en Allemagne, etc.

BIBLIOTHECA AMERICANA VETUSTISSIMA, a description of works relating to America, published between the years 1492 and 1551. publiée par H. Harrisse. 1 volume grand in-8 (New-York, 1866.). . . . . 100 fr.

III. — *SCIENCES NATURELLES*

OUVRAGES DE CH. DARWIN

L'ORIGINE DES ESPÈCES

AU MOYEN DE LA SÉLECTION NATURELLE

OU LA LUTTE POUR L'EXISTENCE DANS LA NATURE

Traduit
sur l'invitation et avec l'autorisation de l'auteur sur les 5e et 6e éditions anglaises
AUGMENTÉ D'UN NOUVEAU CHAPITRE ET DE NOMBREUSES NOTES ET ADDITIONS DE L'AUTEUR

Par J.-J. MOULINIÉ

1 vol. in-8°, (1873). Prix, cartonné à l'anglaise. . . 8 fr.

DE LA VARIATION DES ANIMAUX ET DES PLANTES

SOUS L'ACTION DE LA DOMESTICATION

Traduit de l'anglais par J.-J. MOULINIÉ

Préface par CARL VOGT

2 vol. in-8°, avec 43 grav. sur bois (1868). — Prix cart. à l'anglaise. 20 fr.

LA DESCENDANCE DE L'HOMME ET LA SÉLECTION SEXUELLE

Traduit de l'anglais par J.-J. MOULINIÉ. Préface par CARL VOGT

DEUXIÈME ÉDITION, REVUE PAR M. EDM. BARBIER

2 vol. in-8 avec grav. sur bois. (1874). Prix cart. à l'anglaise : 16 fr.

DE LA FÉCONDATION DES ORCHIDÉES

PAR LES INSECTES

ET DU BON RÉSULTAT DU CROISEMENT

Traduit de l'anglais par L. RÉROLLE

1 vol. in-8°, avec 34 grav. sur bois (1870). Cart. à l'anglaise. Prix : 8 fr.

L'EXPRESSION DES ÉMOTIONS CHEZ L'HOMME ET LES ANIMAUX

Traduit par SAMUEL POZZI et RENÉ BENOIT

1 vol. in-8, avec 21 grav. sur bois et 7 photographies. Cart. à l'angl. . 10 fr.

Sous presse :

VOYAGE D'UN NATURALISTE AUTOUR DU MONDE

A bord du navire *The Beagle*

Traduit de l'anglais par M. E. BARBIER

1 vol. in-8.

HISTOIRE DE LA CRÉATION DES ÊTRES ORGANISÉS

D'APRÈS LES LOIS NATURELLES

PAR ERNEST HÆCKEL

Professeur de zoologie à l'Université de Iéna

Conférences scientifiques sur la doctrine de l'évolution en général et celle de Darwin, Gœthe et Lamarck en particulier

Traduites de l'allemand par le Dr LETOURNEAU

ET PRÉCÉDÉES D'UNE INTRODUCTION BIOGRAPHIQUE PAR LE PROFESSEUR **CH. MARTINS**

1 vol. in-8 avec 15 planches, 19 gravures sur bois, 18 tableaux généalogiques et une carte chromolithographique (1874). Prix : cartonné à l'anglaise. . 15 fr.

OUVRAGES DE CARL VOGT

Professeur à l'Académie de Genève, président de l'Institut genevois

---

LEÇONS SUR LES ANIMAUX UTILES ET NUISIBLES

LES BÊTES CALOMNIÉES ET MAL JUGÉES

Traduction de G. BAYVET

Un vol. in-12 avec gravures (1867). Prix . . . . 2 fr. 50

LEÇONS SUR L'HOMME

SA PLACE DANS LA CRÉATION ET DANS L'HISTOIRE DE LA TERRE

NOUVELLE ÉDITION FRANÇAISE ENTIÈREMENT REFONDUE PAR L'AUTEUR

(Sous presse — Pour paraître en 1875)

LETTRES PHYSIOLOGIQUES

PREMIÈRE ÉDITION FRANÇAISE DE L'AUTEUR

(Sous presse — Pour paraître en décembre 1874)

MANUEL D'ANATOMIE COMPARÉE

PAR CARL GEGENBAUR

Professeur à l'Université de Heidelberg

AVEC 319 GRAVURES SUR BOIS INTERCALÉES DANS LE TEXTE

TRADUIT EN FRANÇAIS SOUS LA DIRECTION DE

CARL VOGT

Professeur à l'Académie de Genève
Président de l'Institut genevois

1 vol. grand in-8 (1874). Prix : broché, 18 fr.; cartonné à l'anglaise, 20 fr

LA SÉLECTION NATURELLE

ESSAIS

Par Alfred-Russel WALLACE

TRADUITS SUR LA DEUXIÈME ÉDITION ANGLAISE, AVEC L'AUTORISATION DE L'AUTEUR

PAR LUCIEN DE CANDOLLE

1 vol. in-8° cartonné à l'anglaise. Prix. . . . 8 fr.

LE DARWINISME ET LES GÉNÉRATIONS SPONTANÉES

ou Réponse aux réfutations

DE MM. P. FLOURENS, DE QUATREFAGES, LÉON SIMON, CHAUVEL, ETC.

SUIVIE D'UNE LETTRE DE M. LE DOCTEUR F. POUCHET

PAR D. C. ROSSI

Un vol. in-12. Prix. . . . . 2 fr. 50

OUVRAGES DU Dr LOUIS BUCHNER

L'HOMME SELON LA SCIENCE

SON PASSÉ, SON PRÉSENT, SON AVENIR

OU

D'où venons-nous? — Qui sommes-nous? — Où allons-nous?

Exposé très-simple
suivi d'un grand nombre d'éclaircissements et remarques scientifiques

TRADUIT DE L'ALLEMAND PAR LE Dr LETOURNEAU

ORNÉ DE NOMBREUSES GRAVURES SUR BOIS

DEUXIÈME ÉDITION

1 vol. in-8° (1874). Prix. . . . . 7 fr.

FORCE ET MATIÈRE

ÉTUDES POPULAIRES

D'HISTOIRE ET DE PHILOSOPHIE NATURELLES

Ouvrage traduit de l'allemand avec l'approbation de l'auteur

QUATRIÈME ÉDITION

REVUE ET AUGMENTÉE DU PORTRAIT ET DE LA BIOGRAPHIE DE L'AUTEUR

1 vol. in-8° (1872). . . . 5 fr.

CONFÉRENCES SUR LA THÉORIE DARWINIENNE

DE LA TRANSMUTATION DES ESPÈCES

ET DE L'APPARITION DU MONDE ORGANIQUE

APPLICATION DE CETTE THÉORIE A L'HOMME

SES RAPPORTS AVEC LA DOCTRINE DU PROGRÈS ET AVEC LA PHILOSOPHIE MATÉRIALISTE

DU PASSÉ ET DU PRÉSENT

Traduit de l'allemand avec l'approbation de l'auteur

D'APRÈS LA SECONDE ÉDITION

PAR AUGUSTE JACQUOT

1 vol. in-8° (1869) . . . . 5 fr.

RECHERCHES SUR LES RACES HUMAINES
DE LA FRANCE
PAR ANATOLE ROUJOU
Docteur ès-sciences

1 vol. in-8 de 196 pages. Prix, broché. . . . 2 fr. 50

ÉTUDES SUR LES TERRAINS QUATERNAIRES
DU BASSIN DE LA SEINE ET DE QUELQUES AUTRES BASSINS
PAR ANATOLE ROUJOU
Docteur ès-sciences

Brochure de 100 pages in-8. Prix, broché. . . 1 fr. 50

MÉMOIRES D'ANTHROPOLOGIE
DE PAUL BROCA

TOME I.

1 vol. in-8 avec grav. sur bois dans le texte, cart. à l'angl. Prix : 7 fr. 50

Le tome II paraîtra en novembre 1874

CONGRÈS INTERNATIONAL
D'ANTHROPOLOGIE ET D'ARCHÉOLOGIE
PRÉHISTORIQUES

Compte rendu de la 2e Session. — Paris, 1867

1 vol. gr. in-8°, avec 91 grav. sur bois intercalées dans le texte. 12 fr.

Il reste encore quelques exemplaires du Compte rendu de la première session (Neuchâtel, 1866) publiée par M. G. de Mortillet. Brochure in-8°. Prix : 3 francs.

Le même. Compte rendu de la cinquième session. Bologne 1871. 1 vol. grand in-8, avec planches intercalées dans le texte (Bologne, 1873). . . . . 20 fr.

Le même. Compte rendu de la sixième session, Bruxelles, 1872. 1 vol. grand in-8 avec 90 planches (Bruxelles, 1873). 30 fr.

ANTHROPOLOGIE

L'ANCIENNETÉ DE L'HOMME
PROUVÉE PAR L'EXPLORATION
DES CAVERNES ET DES CITÉS LACUSTRES
AVEC NOTES ET PLANCHES EXPLICATIVES

PAR LE Dr D. RIOLACCI

In-8 avec planches. . . . . 3 fr.

LE LIVRE DE LA NATURE

ÉLÉMENTS DE MINÉRALOGIE, GÉOGNOSIE ET GÉOLOGIE

DÉDIÉS AUX AMIS DES SCIENCES ET AUX BIBLIOTHÈQUES POPULAIRES

A L'USAGE DES LYCÉES ET DES COLLÉGES

PAR FRÉDÉRIC SCHOEDLER

Docteur ès sciences, directeur de l'École industrielle, à Mayence

Traduit de l'allemand sur la 18e édition, par HENRI WELTER

1 vol. in-8 avec 206 gravures sur bois et 2 planches coloriées. . . 3 fr. 50

Le premier volume du LIVRE DE LA NATURE, contenant la Physique, l'Astronomie et la Chimie, traduit par AD. SCHELER et formant 1 vol, in-8 avec 357 gravures et 2 cartes astronomiques, est en vente au prix de 5 francs.

L'ASTRONOMIE, LA MÉTÉOROLOGIE ET LA GÉOLOGIE

MISES A LA PORTÉE DE TOUS

Par H. LE HON

Sixième édition, revue, corrigée et augmentée, ornée de 80 gravures.

1 vol. in-12. — Prix : 5 fr.

PRÉCIS ÉLÉMENTAIRE DE GÉOLOGIE

PAR J.-J. D'OMALIUS D'HALLOY

HUITIÈME ÉDITION

(Y compris celles publiées sous les titres d'*Éléments* ou *Abrégés de géologie.*)

1 vol. in-8 avec cartes et gravures sur bois (Bruxelles, 1868)
Prix : 10 fr.

LEÇONS DE PHYSIOLOGIE ÉLÉMENTAIRE

Par le professeur HUXLEY

TRADUITES DE L'ANGLAIS PAR LE Dr DALLY

1 vol. in-12 avec de nombreuses figures intercalées dans le texte. — Prix, broché, 3 fr. 50
Relié toile, 4 fr.

LE LIVRE DE L'HOMME SAIN ET DE L'HOMME MALADE

PAR LE PROFESSEUR CH. BOCK

DE LEIPZIG

Traduit de l'allemand sur la sixième édition, et annoté par le docteur Victor Desguin et M. Camille van Straelen. — Ouvrage enrichi de planches et de gravures intercalées dans le texte, et précédé d'une Introduction sur la nécessité de faire de l'étude de l'homme la base de tout système rationnel d'éducation, par le docteur Desguin.

2 vol. in-8. (1866-1868.) Prix : 10 fr.

LES EAUX MINÉRALES ET LES BAINS DE MER DE LA FRANCE

NOUVEAU GUIDE PRATIQUE DU MÉDECIN ET DU BAIGNEUR

PAR LE Dr PAUL LABARTHE

Précédée d'une Introduction par le professeur A. GUBLER

1 vol. in-12. Prix, broché, 4 fr. Relié toile . . . . 5 fr.

IV. — *HISTOIRE, POLITIQUE, GÉOGRAPHIE, ETC.*

MŒURS ROMAINES DU RÈGNE D'AUGUSTE

A LA FIN DES ANTONINS

PAR L. FRIEDLÆNDER

PROFESSEUR A L'UNIVERSITÉ DE KŒNIGSBERG

TRADUCTION LIBRE FAITE SUR LE TEXTE DE LA DEUXIÈME ÉDITION ALLEMANDE

Avec des considérations générales et des remarques

PAR CH. VOGEL

TOME Ier (1865), comprenant la ville et la cour, les trois ordres, la société et les femmes.
TOME II (1867), comprenant les spectacles et les voyages des Romains.
TOME III (1874), comprenant le luxe et les beaux-arts, avec un supplément au tome premier.
TOME IV et dernier (1874), comprenant les belles-lettres, la situation religieuse et l'état de la philosophie, avec un supplément au tome deuxième.

4 VOL. IN-8. PRIX DE CHAQUE VOL. BROCHÉ. . . 7 FR.

(Les tomes III et IV portent le titre : *Civilisation et mœurs romaines*, du règne d'Auguste à la fin des Antonins).

L'ouvrage allemand publié à Berlin, de 1865 à 1871, n'a que 3 volumes.

LA CONSTITUTION D'ANGLETERRE

EXPOSÉ HISTORIQUE ET CRITIQUE

DES ORIGINES, DU DÉVELOPPEMENT SUCCESSIF ET DE L'ÉTAT ACTUEL DES INSTITUTIONS ANGLAISES

PAR ÉDOUARD FISCHEL

Traduit sur la seconde édition allemande comparée avec l'édition anglaise de R. JENERY SHEE

Par CH. VOGEL

2 volumes in-8 (1864). Prix de l'ouvrage : **10** fr.

ESSAI SUR TALLEYRAND

PAR SIR HENRY LYTTON BULWER, G. C. B.

ANCIEN AMBASSADEUR

Traduit de l'anglais avec l'autorisation de l'auteur par M. GEORGES PERROT

Un volume in-8. Prix : **5** fr.

ESSAI SUR LES ŒUVRES ET LA DOCTRINE DE MACHIAVEL

AVEC LA TRADUCTION LITTÉRALE DU *PRINCE*

ET DE QUELQUES FRAGMENTS HISTORIQUES ET LITTÉRAIRES

PAR PAUL DELTUF

Un volume in-8 (1867). Prix : **7** fr. **50**

TERRE SAINTE

PAR CONSTANTIN TISCHENDORF

AVEC LES SOUVENIRS DU PÉLERINAGE DE S. A. I. LE GRAND DUC CONSTANTIN

1 vol. in-8° avec 3 gravures (1868). . 5 fr.

THÉODORE PARKER, SA VIE ET SES ŒUVRES

UN CHAPITRE DE L'HISTOIRE DE L'ABOLITION DE L'ESCLAVAGE AUX ÉTATS-UNIS

PAR ALBERT RÉVILLE

1 vol. in-12 (1865) Prix. . . . . 3 fr. 50

ÉTAT ÉCONOMIQUE ET SOCIAL DE LA FRANCE DEPUIS HENRI IV JUSQU'A LOUIS XIV (1589-1715), par A. Moreau de Jonnès, membre de l'Institut. 1 vol. in-8°. (1867.) Prix. . . . . 7 fr.

LE CONGRÈS DE VIENNE (1814-1815). Histoire de l'origine, de l'action et de l'anéantissement des traités de 1815, par D. Ramée. In-8°. (1866.) Prix. . 2 fr. 50

L'ÉCOLE HISTORIQUE EN ALLEMAGNE, par S. Vainberg. In-8° (Paris, 1869). 1 fr. 50

ALBUM VON COMBE-VARIN. Zur Erinnerung an Theodor Parker und Hans Lorenz Küchler. Mit 5 lithographischen Tafeln. 1 vol. in-8. (1865.) Prix. . . 6 fr.

VIE ET TRAVAUX DE ÉDOUARD LARTET. Notices et discours publiés à l'occasion de sa mort. In-8°. (1872.) 1 fr. — Avec portrait photogr. . . . . 1 fr. 50

ESSAIS SUR L'HISTOIRE POLITIQUE DES DERNIERS SIÈCLES, par Jules van Praet. 1 vol. gr. in-8°. (1867.). . . . . 7 fr. 50

ESSAIS SUR L'HISTOIRE POLITIQUE DES DERNIERS SIÈCLES, par Jules van Praet. 2e série. 1 vol. grand in-8 (Bruxelles, 1874.). . . . . 7 fr.

DU GOUVERNEMENT OU PRINCIPES DE POLITIQUE POSITIVE, par Ph. de Tayac. 1 vol. in-8°. (1862.). . . . . 6 fr.

LA SUÈDE AU XVIe SIÈCLE. Histoire de la Suède sous les princes de la maison de Wasa, Éric XIV, Jean III, Sigismond, par A. de Flaux. In-8°. (1868.) 7 fr. 50

LES INSURGÉS PROTESTANTS SOUS LOUIS XIV. Études et documents inédits publiés par G. Frosterus. In-12. (1866). Prix. . . . . 2 fr.

LES CHASSEURS DES ALPES ET DES APENNINS. Histoire complète de la guerre de l'indépendance italienne en 1859, par Louis de la Varenne. 1 vol. in-8. (Florence. 1860.). . . . . 8 fr.

V. — *ARCHÉOLOGIE ET SCIENCES PRÉHISTORIQUES*

LES HABITANTS PRIMITIFS DE LA SCANDINAVIE

ESSAI D'ETHNOGRAPHIE COMPARÉE

MATÉRIAUX POUR SERVIR A L'HISTOIRE DU DÉVELOPPEMENT DE L'HOMME

Par SVEN NILSSON

PROFESSEUR A L'UNIVERSITÉ DE LUND

PREMIÈRE PARTIE : L'AGE DE LA PIERRE

TRADUIT DU SUÉDOIS SUR LE MANUSCRIT DE LA TROISIÈME ÉDITION PRÉPARÉE PAR L'AUTEUR

Un vol. grand in-8 (1868) avec 16 planches. — Prix : 12 fr. cartonné

LES PALAFITTES

OU CONSTRUCTIONS LACUSTRES DU LAC DE NEUCHATEL

PAR E. DESOR

ORNÉ DE 95 GRAVURES SUR BOIS INTERCALÉES DANS LE TEXTE

In-8 (1865). Prix. . . . . 6 fr.

LES ARMES

ET LES OUTILS PRÉHISTORIQUES RECONSTITUÉS

Texte et gravures par le vicomte LEPIC

Grand in-4 de vingt-quatre planches à l'eau-forte, avec texte descriptif. Prix : **12** fr.

LE MACONNAIS PRÉHISTORIQUE

MÉMOIRE

Sur les âges primitifs de la pierre, du bronze et du fer en Mâconnais et dans quelques contrées limitrophes

OUVRAGE POSTHUME

PAR H. DE FERRY

Membre de la Société géologique de France, etc.

AVEC NOTES, ADDITIONS ET APPENDICE, PAR **A. ARCELIN**

Accompagné d'un Supplément anthropologique, par le docteur PRUNER-BEY

Un volume in-4 et atlas de 42 planches (1870). — Prix : 12 fr.

ÉTUDE PRÉHISTORIQUE SUR LA SAVOIE

SPÉCIALEMENT A L'ÉPOQUE LACUSTRE

(AGE DU BRONZE)

Par André PERRIN

In-8 avec atlas gr. in-4 de 20 planches lithographiées. — Prix : 12 fr.

HABITATIONS LACUSTRES DE LA SAVOIE.

Deuxième mémoire, par LAURENT RABUT. In-8, avec album de 17 planches gr. in-4. (1868). . . . . 10 fr.

LES PALAFITTES

Ou constructions lacustres du lac de Paladru (station des Grands-Roseaux), près Voiron (Isère), par M. ERNEST CHANTRE. In-folio avec atlas de 15 planches lithogr. (Grenoble, 1871). . . . . 15 fr.

STATIONS PRÉHISTORIQUES

De la vallée du Rhône, en Vivarais, Châteaubourg et Soyons. Notes présentées au Congrès de Bruxelles dans la session de 1872, par MM. le vicomte LEPIC et JULES DE LUBAC. In-folio, avec 9 planches. (Chambéry, 1872). . . . . 9 fr.

L'HOMME ET LES ANIMAUX DES CAVERNES DES BASSES-CÉVENNES

Par M. ADRIEN JEANJEAN. In-8, avec planches. (Nîmes, 1871.). . . . . 2 fr. 50

LES SÉPULTURES DE SAINT-JEAN DE BELLEVILLE (SAVOIE)

Par le comte COSTA DE BEAUREGARD. In-folio, avec 8 planches. (1867). . 12 fr.

AGE DE LA PIERRE ET LES SÉPULTURES DE L'AGE DE BRONZE

Dans le département de l'Aisne, par A. WATELET. Grand in-4, avec 6 planches lithographiées (1866). . . . . 6 fr.

LE DANEMARK A L'EXPOSITION UNIVERSELLE DE 1867

Étudié principalement au point de vue de l'archéologie, par VALDEMAR SCHMIDT. In-8. (1868.) Prix. . . . . 4 fr.

L'AGE DE PIERRE ET LA CLASSIFICATION PRÉHISTORIQUE

D'après les sources égyptiennes. Réponse à MM. Chabas et Lepsius, par ADRIEN ARCELIN. Brochure grand in-8. Prix . . . . 1 fr. 50

(Extrait des *Annales de l'Académie de Mâcon.*)

ITHAQUE — LE PÉLOPONÈSE — TROIE

Recherches archéologiques, par HENRY SCHLIEMANN. 1 vol. in-8, 4 gravures lithographiées et 2 cartes. Prix. . . . . 5 fr.

TOMBES CELTIQUES DE L'ALSACE

Résumé historique sur ces monuments, suivi d'un mémoire sur les tombes et les établissements celtiques du sud-ouest de l'Allemagne, par MAXIMILIEN DE RING. In-folio, avec une carte et 2 planches lithogr. (Strasbourg, 1870.). . . 12 fr.

LA NÉCROPOLE DE VILLANOVA

Découverte et décrite par le comte-sénateur JEAN GOZZADINI. Grand in-8, avec gravures. (Bologne, 1870). . . . . 2 fr.

RENSEIGNEMENTS SUR UNE ANCIENNE NÉCROPOLE A MARZABOTTO

(Près Bologne). Par LE MÊME. Grand in-8, avec gravures. (Bologne, 1871). 1 fr.

DISCOURS D'OUVERTURE DU CONGRÈS D'ARCHÉOLOGIE ET D'ANTHROPOLOGIE PRÉHISTORIQUES

Session de Bologne 1871. Par LE MÊME. Grand in-8. (Bologne, 1871) . 50 c.

VI. — *LITTÉRATURE*

SCÈNES DE LA VIE CALIFORNIENNE

ET ESQUISSES DE MŒURS TRANSATLANTIQUES

PAR BRET-HARTE

Traduites par M. AMÉDÉE PICHOT et ses Collaborateurs de la REVUE BRITANNIQUE

1 volume in-12. Prix. . . . . 2 fr.

COMME UNE FLEUR

Autobiographie traduite de l'anglais par AUGUSTE DE VIGUERIE

Un volume in-12. (1869.). Prix . . . . 2 fr.

LA VIE DES DEUX COTÉS DE L'ATLANTIQUE

Autrefois et Aujourd'hui

TRADUIT DE L'ANGLAIS, PAR Mme DE WITT

Une parole dure, par l'auteur de John Halifax
Souvenirs d'un vieux bedeau, par l'auteur des Annales de Copsley
L'âme voilée, par miss Ingelow. — L'embouchure de Leamy, par miss Yonge
Une marque, par miss Ingelow

1 vol. in-12. Prix. . . . . 2 fr.

LA RABBIATA ET D'AUTRES NOUVELLES

PAR PAUL HEYSE

Traduites de l'allemand par MM. GUSTAVE BAYVET et ÉMILE JONVEAUX

1 vol. in-12. Prix. . . . . 2 fr.

LES TRAGÉDIES DU FOYER

Par PAUL DELTUF

Un volume in-12. (1868.). Prix. . . . . 2 fr.

HISTOIRE DE LA POÉSIE PROVENÇALE

COURS FAIT A LA FACULTÉ DES LETTRES DE PARIS PAR M. C. FAURIEL
Membre de l'Institut.

3 vol. in-8. (1847). Prix. . . 21 fr.

LA MÈRE L'OIE

POÉSIES, ÉNIGMES, CHANSONS ET RONDES ENFANTINES
Illustrations et vignettes par L. RICHTER et F. POCCI
IN-8, CARTONNÉ (1868). PRIX. . . . . 2 FR.

CHOIX DE NOUVELLES RUSSES

DE LERMONTOFF, DE POUSCHKIN, VON WIESEN, ETC.

Traduit du russe, par M. J.-N. CHOPIN, auteur d'une *Histoire de Russie*, de l'*Histoire des révolutions des peuples du Nord, etc.* 1 vol. in-12. (1874). . 2 fr.

MÉMOIRES D'UN PRÊTRE RUSSE, OU LA RUSSIE RELIGIEUSE

Par M. IVAN GOLOVINE. 1 vol. in-8. 7 fr.

LE DÉMON

LÉGENDE ORIENTALE, PAR LERMONTOFF, TRADUCTION (EN VERS) DE T. ANOSSOW
1 vol. in-8. . . 3 fr.

IMPRESSIONS DE VOYAGE D'UN RUSSE EN EUROPE

1 vol. in-12. . . . . 2 fr. 50

THE POETICAL WORKS OF LORD BYRON

Collected and arranged with notes, by WALTER SCOTT, THOMAS MOORE, lord BROUGHTON, THOMAS CAMPBELL, etc. New and compl. edition, with portrait. 1 v. gr. in-8 (London). 10 fr.

EMILIA WYNDHAM

Par l'auteur de « Two old men's tales ; Mount Sorel, etc. » (Mrs Marsh.) Traduit librement de l'anglais par l'auteur des *Réalités de la vie domestique, Veuvage et Célibat*. 2 volumes in-12 réunis en un seul. (1853.). . . . . . . 5 fr.

HERTHA, OU L'HISTOIRE D'UNE AME

Par FRÉDÉRIKA BRÉMER. Traduit du suédois avec l'autorisation de l'auteur et des éditeurs, par M. A. GEFFROY. 1 vol. in-12. (1856.). . . . . . . 3 fr. 50

CHARLOTTE ACKERMANN

Souvenirs de la vie d'une actrice de Hambourg au XVIIIe siècle, par M. OTTO MULLER, traduction de J.-JACQUES PORCHAT. 1 vol. in-8°. . . . . 2 fr.

VII. — THÉOLOGIE ET PHILOSOPHIE

DE LA VÉRITÉ DANS L'HISTOIRE

DU CHRISTIANISME

LETTRES D'UN LAÏQUE SUR JÉSUS

PAR CH. RUELLE

Auteur de la *Science populaire de Claudius*

LA THÉOLOGIE ET LA SCIENCE — M. RENAN ET LES THÉOLOGIENS
LA RÉSURRECTION DE JÉSUS D'APRÈS LES TEXTES — LECTURE DE L'ENCYCLIQUE

1 vol. in-8 (1866). Prix. 6 fr.

JÉSUS — PORTRAIT HISTORIQUE

Par le professeur Dr SCHENKEL

TRADUIT DE L'ALLEMAND SUR LA TROISIÈME ÉDITION, AVEC L'AUTORISATION DE L'AUTEUR

1 vol. in-8 (1865). Prix. 6 fr.

ESSAI DE PHILOSOPHIE POSITIVE AU XIXe SIÈCLE

LE CIEL — LA TERRE — L'HOMME

PAR ADOLPHE D'ASSIER

PREMIÈRE PARTIE : LE CIEL — 1 VOL. IN-12 (1870)

Prix. . . . . 2 fr. 50

DECRETALES PSEUDO-ISIDORIANÆ ET CAPITULA ANGILRAMNI

AD FIDEM LIBRORUM MANUSCRIPTORUM RECENSUIT
FONTES INDICAVIT, COMMENTATIONEM DE COLLECTIONE PSEUDO-ISIDORI PRÆMISIT

PAULUS HINSCHIUS

2 volumes grand in-8 (Leipzig 1863). 21 fr.

BIBLIA HEBRAICA

AD OPTIMAS EDITIONES IMPRIMIS EVERARDI VAN DER HOOGHT ACCURATE RECENSA ET EXPRESSA
CURAVIT
ARGUMENTIQUE NOTATIONEM ET INDICES NECNON CLAVEM MASORETHICAM ADDIDIT

C. G. G. THEILE

Editio stereotypa. 1 vol. in-8. 9 fr.

NOVUM TESTAMENTUM, GRÆCE ET LATINE. Textus latinus ex vulgata versione Sixti V, P. M., jussu recognita, et Clementis VIII, P. M. auctoritate edita repetitus. Editio stereotypa A. S. R. consistoria catholica per regnum Saxoniæ approbata. 1 vol. in-12. . . . . 3 fr.

LES DOGMES DE L'ÉGLISE DU CHRIST, expliqués d'après le spiritisme, par APOLLON DE BOLTINN. Traduit du russe. 1 vol. in-8 (1866). Prix. . . . . 4 fr.

VIII. — LINGUISTIQUE — LIVRES CLASSIQUES

TRAITÉ DE PRONONCIATION FRANÇAISE

ET

MANUEL DE LECTURE A HAUTE VOIX

GUIDE THÉORIQUE ET PRATIQUE DES FRANÇAIS ET DES ÉTRANGERS

PAR M. JULES MAIGNE

Professeur de littérature française

Un vol. in-12 (1868). — Prix, broché, 2 fr. 50, cartonné : 3 fr.

SYLLABAIRE ALLEMAND

PREMIÈRES LEÇONS DE LANGUE ALLEMANDE

avec un nouveau traité de prononciation et un nouveau système d'apprendre les lettres manuscrites

PAR F.-H. AHN

Troisième édition. In-12 (1872). . . . . 1 fr.

LECTURES ALLEMANDES A L'USAGE DES COMMENÇANTS

PAR E.-H. SANDER

Professeur de langue allemande à l'École d'application d'état-major

Un vol. in-18, cartonné. . . 1 fr. 25

NOUVEAU MANUEL DE LOGARITHMES à sept décimales, pour les nombres et les fonctions trigonométriques, rédigé par C. Bruhns, docteur en philosophie, directeur de l'Observatoire et professeur d'astronomie à Leipzig. — 1 vol. grand in-8, édition stéréotype. Prix. 5 fr.

IX. — DIVERS

LES ÉCRIVAINS MILITAIRES DE LA FRANCE

PAR THÉODORE KARCHER

Un vol. gr. in-8, avec grav. sur bois intercalées dans le texte. Prix : 6 fr.

CAMPAGNE DES RUSSES DANS LA TURQUIE D'EUROPE

En 1828 et 1829

TRADUIT DE L'ALLEMAND DU COLONEL BARON DE MOLTKE

PAR A. DEMMLER

Professeur à l'École impériale d'état-major

2 vol. in-8 et atlas (1854). Prix. . . . . 12 fr.

MANUEL DE FORTIFICATION PERMANENTE

Par A. TÉLIAKOFFSKY, colonel du génie. — Traduit du russe par A. GOUREAU

Un vol. in-8 avec un atlas de 40 planches (1849). 20 fr.

INSTRUCTIONS AUX

CAPITAINES DE LA MARINE MARCHANDE NAVIGUANT SUR LES COTES DU ROYAUME-UNI

EN CAS DE NAUFRAGE OU D'AVARIES

In-8 (1871). . 2 fr. 50 c.

ESSAI SUR L'HISTOIRE DU CAFÉ

PAR HENRI WELTER

Un vol. in-12 (1868). — Prix : 3 fr. 50

J. DE LIEBIG

SUR UN NOUVEL ALIMENT POUR NOURRISSONS

(LA BOUILLIE DE LIEBIG)

AVEC INSTRUCTION POUR SA PRÉPARATION ET SON EMPLOI

Brochure in-12 (1867). — Prix : 1 fr.

SWITZERLAND and the principal parts of southern Germany. Handbook for Travellers by Berlepsch and Kohl. 1 vol. in-32 with maps, plans, panoramas and designs. Prix, cartonné à l'anglaise . . . . 7 fr. 50

NOUVEAU GUIDE EN SUISSE, par Berlepsch. — Deuxième édition illustrée. 1 vol. in-12, avec cartes et plans, panoramas, gravures sur acier, etc. Cartonné à l'anglaise. . . . . 5 fr.

GUIDE A LONDRES, avec tableau synoptique des itinéraires des principales villes de l'Europe à Londres. (*Guide Jeffs.*) In-12, publié par W. Jeffs, à Londres. . . . . 3 fr.

VIENNE-MIGNON. Pérégrinations dans Vienne et ses environs, par Bucher et K. Weiss. Traduit de l'allemand par le professeur B. Pellichet de Givisiez. Orné d'un plan de la ville, du palais de l'Exposition universelle, de 6 plans de théâtres et de 30 gravures sur bois. 1 vol. in-32 cartonné à l'anglaise. (Vienne, Faesy et Frick, 1873.). . . . . 4 fr.

BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES CONTEMPORAINES

PUBLIÉE AVEC LE CONCOURS

DES SAVANTS ET DES LITTÉRATEURS LES PLUS DISTINGUÉS

Par la Librairie C. REINWALD et Cie, 15, rue des Saints-Pères

Depuis le siècle dernier, les sciences ont pris un énergique essor en s'inspirant de la féconde méthode de l'observation et de l'expérience. On s'est mis à recueillir, dans toutes les directions, les faits positifs, à les comparer, à les classer et à en tirer les conséquences légitimes.

Les résultats déjà obtenus sout merveilleux. Des problèmes qui sembleraient devoir à jamais échapper à la connaissance de l'homme ont été abordés et en partie résolus.

Mais jusqu'à présent ces magnifiques acquisitions de la libre recherche n'ont pas été mises à la portée des gens du monde : elles sont éparses dans une multitude de recueils, mémoires et ouvrages spéciaux. Et cependant il n'est plus permis de rester étranger à ces conquêtes de l'esprit scientifique moderne, de quelque œil qu'on les envisage.

De ces réflexions est née la présente entreprise. Chaque traité formera un seul volume, avec gravures quand ce sera nécessaire, et de prix modeste. Jamais la vraie science, la science consciencieuse et de bon aloi, ne se sera faite ainsi toute à tous.

Un plan uniforme, fermement maintenu par un comité de rédaction, présidera à la distribution des matières, aux proportions de l'œuvre et à l'esprit général de la collection.

CONDITIONS DE LA SOUSCRIPTION

Cette collection paraîtra par volumes in-12 format anglais, aussi agréable pour la lecture que pour la bibliothèque ; chaque volume aura de 10 à 15 feuilles, ou de 350 à 500 pages. Les prix varieront, suivant la nécessité, de 3 à 5 francs.

COLLABORATEURS : MM. P. **BROCA**, professeur à la Faculté de médecine de Paris et secrétaire général de la Société d'anthropologie ; général **FAIDHERBE** ; Charles **MARTINS**, professeur à la Faculté des sciences de Montpellier ; Carl **VOGT**, professeur à l'Université de Genève ; Ed. **GRIMAUX**, professeur agrégé à la Faculté de médecine de Paris ; Georges **POUCHET**, préparateur du laboratoire d'histologie à l'École des hautes études ; G. de **MORTILLET**, directeur adjoint du musée de Saint-Germain ; docteur **TOPINARD**, conservateur des collections de la Société d'anthropologie ; docteur **JOULIE**, pharmacien en chef de la Maison de santé ; André **LEFÈVRE** ; Amédée **GUILLEMIN** auteur du *Ciel* et des *Phénomènes de la physique* ; docteur **THULIE**, membre du Conseil municipal de Paris ; Abel **HOVELACQUE**, directeur de la *Revue de linguistique* ; **GIRARD DE RIALLE** ; docteur **DALLY** ; docteur **LETOURNEAU** ; Louis **ROUSSELET** ; J. **ASSÉZAT** ; Louis **ASSELINE** ; docteur **COUDEREAU** ; **GIRY**, paléographe-archiviste ; Yves **GUYOT** ; **GELLION-DANGLARS** ; **ISSAURAT** ; Armand **ADAM** ; Edmond **BARBIER**, traducteur de Lubbock et de Darwin.

Les ouvrages en cours d'exécution ou projetés comprendront : *l'Anthropologie, la Biologie, la Linguistique, la Mythologie comparée, l'Astronomie, l'Archéologie préhistorique, l'Ethnographie, la Géologie, l'Hygiène, l'Économie politique, la Géographie physique et commerciale, la Philosophie, l'Architecture, la Chimie, la Pédagogie, l'Anatomie générale, la Zoologie, la Botanique, la Météorologie, l'Histoire, les Finances, la Mécanique, la Statistique*, etc.

TABLE ALPHABÉTIQUE DES NOMS D'AUTEURS

PARIS. — IMP. SIMON RAÇON ET COMP., RUE D'ERFURTH, 1.

